P. 52/1908
POLITECHNIKA ŚL. BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach
[redacted]

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

679

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. I.

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI.
SEITE 1353—2216.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ
WYDZIAŁU FARMACEUTYCZNEGO
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Wykreślono z inwentarza
L. inw. III b/25
[redacted]

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

~~C 33/01~~

BIBLIOTEKA GŁ. A. M.

20482

II

P.52/1908

Akc. Cz. D. 1964 Nr 220

[redacted]

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

---

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. I.
JANUAR BIS ~~JUNI~~ März.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

PROF. DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — DR. H. BUSCH IN BERLIN. — PROF. DR. M. DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN PANKOW B/BERLIN. — DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — PROF. J. HAZARD† IN LEIPZIG. — DR. A. HEIDUSCHKA IN MÜNCHEN. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. K. HENLE IN GÖTTINGEN. — DR. F. HÖHN IN TEGEL B/BERLIN. — DR. H. JOST IN BERLIN. — DR. R. LEIMBACH IN KARLSRUHE. — PROF. DR. W. LOB IN BERLIN. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN AUGUSTENBERG. — DR. MAI IN BERLIN. — PROF. DR. J. MEISENHEIMER IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN FRIEDENAU. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — PROF. DR. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — DR. J. RÜHLE IN STETTIN. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN FRIEDENAU. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN [redacted]
VOLLAND IN BIEBRICH A/RH. — PROF. DR. JAN v. ZA[redacted]

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. IGNAZ BL[redacted]

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1908. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ
WYDZIAŁU [redacted]
Uniwersytetu Jagiellońskiego
L. inw. III b/24

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1353
„ 2—	85	„ 15—	1441
„ 3—	189	„ 16—	1509
„ 4—	321	„ 17—	1597
„ 5—	433	„ 18—	1657
„ 6—	505	„ 19—	1753
„ 7—	581	„ 20—	1821
„ 8—	697	„ 21—	1869
„ 9—	785	„ 22—	1913
„ 10—	913	„ 23—	1961
„ 11—	1017	„ 24—	2001
„ 12—	1129	„ 25—	2073
„ 13—	1237	„ 26—	2121

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 14. 8. April.

Apparate.

William H. Welker, *Ein einfaches elektrisches Läutewerk zur Benutzung bei Stoffwechseluntersuchungen, in Verbindung mit Filtrationen, Destillationen und ähnlichen Operationen.* Vf. beschreibt eine kleine Läutevorrichtung, die dazu dient, bei Stoffwechselunterss. die Entnahme von Urin, Faeces etc. anzuzeigen, um Verluste zu vermeiden. Zwei Hartgummiplatten sind an einer Seite durch Scharniere verbunden und werden durch eine Feder auseinandergehalten. Sobald das der Kraft der Feder entsprechende Gegengewicht durch die Menge von Harn z. B. in der auf der Oberseite angebrachten Flasche erreicht ist, entsteht ein Kontakt, und die Klingel ertönt. Als Stromquelle dient ein kleines Trockenelement. Auch für Destillationen oder die Filtration bestimmter Flüssigkeitsmengen läßt sich der App. mit Vorteil verwenden. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 358—61. 1/11. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.) Brahm.

C. Reichert, *Ein neuer Spiegelkondensor.* (Vergl. Österr. Chem.-Ztg. [2] **10**. 5; C. **1907**. I. 784.) Der Spiegelkondensor ist so verbessert worden, daß er von dem Stativ des Mikroskops vollständig unabhängig gemacht, u. seine optische Leistungsfähigkeit so gesteigert ist, daß mit Gas-, bezw. Spiritusglühlicht dieselben Resultate erreicht werden, wie mit Lichtquellen hoher spezifischer Intensität; er wird Plattenkondensor genannt. Näheres ist aus dem Original zu ersehen. (Vorgetragen auf der deutschen Naturforscher- und Ärzteversammlung, Dresden 1907; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **45**. 669. 30/11. 1907. Wien.) Busch.

Oskar Heimstädt, *Neuerungen an Spiegelkondensoren.* Es werden Spiegelkondensoren mit veränderlicher Stempelblende, bei denen auch mit Immersionssystemen beobachtet werden kann, ein Wechselkondensor, der den schnellen Übergang von der Beleuchtung im dunklen Felde zu der gewöhnlichen Beleuchtung mit durchfallendem Licht ermöglicht, u. Plattenkondensoren, die von der Beleuchtungsvorrichtung des Mikroskops unabhängig sind (vergl. vorstehendes Referat), beschrieben. Näheres ist aus der Beschreibung und den Figuren des Originals zu ersehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 233—42. 17/12. [14/8.] 1907. Wien. Optische Werkstätte von C. Reichert.) Busch.

Louis Clerc u. **Adolphe Minet**, *Über einen neuen, für Laboratoriumsarbeiten verwendbaren elektrischen Ofen.* Die Anordnung des Ofens beruht auf folgenden Beobachtungen. — 1. Für eine konstante EMK. (50—60 Volt z. B.) kann man dem Lichtbogen eine beliebige Länge geben, unter der Bedingung, daß man den transversalen Durchschnitt der Höhlung proportional einer gewissen Größe (größer als 1) der Länge des Lichtbogens u. zugleich die Stromintensität proportional einer anderen Größe (kleiner als 1) dieses Durchschnittes macht. Die Werte dieser Größen

entsprechen einer nahezu konstanten Temperatur des Lichtbogens. — 2. Man kann in den gut funktionierenden Lichtbogen einen aus feuerfestem, leitendem (Kohle) oder nichtleitendem Material (Kalk oder Magnesia) hergestellten Tiegel einführen, ohne daß der Lichtbogen erlischt, oder sich seine elektrischen Konstanten merklich ändern.

Der Ofen (Fig. 36) besteht aus 2 Hauptteilen, *A A* u. *F*, aus feuerfestem Material (Kalk oder Magnesia) von der Form eines Parallelepipedons. Der Teil *A A* ist von zwei vertikalen, zylindrischen Löchern durchbohrt; das eine, *B*, der eigentliche Ofenraum, ist 6 cm hoch und besitzt 3 cm im Durchmesser, das andere, in der Verlängerung des ersteren, 2 cm im Durchmesser, bildet einen Durchlaß für den Tiegel *C* von 2 ccm Fassungsvermögen. Der Tiegel wird durch ein Stativ *S* festgehalten und dirigiert, welches, aus Kalk oder Magnesia hergestellt, durch einen seitlichen Arm an einer Gleitschiene *G* befestigt ist, die an dem einen Fuß *P* des App. der Länge nach verschiebbar ist. Auf diese Weise kann der Tiegel eine beliebige Stellung im Ofenraum einnehmen, je nach der Entfernung der beiden Kohleelektroden *E E* voneinander. — Bei Anwendung einer Stromstärke von 1—2 Kilowatt lassen sich mit Hilfe dieses Ofens die Verss. auf trockenem Wege bei allen Temperaturen ausführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 227—29. [3/2.*]; Moniteur scient. [4] **22**. I. 154.)

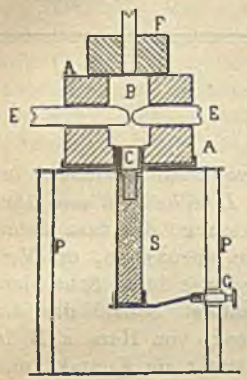


Fig. 36.

DÜSTERBEHN.

G. Millochau und **C. Féry**, *Beitrag zum Studium der Wärmestrahlung der Sonne.* Vff. beschreiben ein *thermoelektrisches Aktinometer* (Einzelheiten cf. Original), das auch zur Messung der mittleren Sonnentemperatur benutzt wird. Sie finden 5696, 5697, 5567° in absoluter Zählung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 372 bis 375. [17/2.*].)

LÖB.

J. von Zawidzki, *Über einen einfachen Apparat zur Demonstration der Dissoziationsspannung fester und flüssiger Stoffe.* Der betreffende App., Fig. 37, besteht

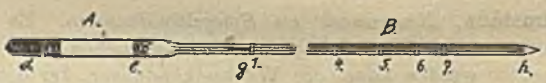


Fig. 37.

aus einer ca. 10 mm weiten und 15—18 cm langen Glasröhre *A*, an die eine etwa 5 mal längere und 2 mm weite Capillare *B* angeschmolzen ist. Derselbe wird folgendermaßen zusammengebaut: das Rohr *A* wird teilweise mit einem dissoziierenden Stoff *d* beschickt, ein kleiner Glaswollepfropfen *e* eingeführt und hierauf die Glascapillare *B* angeschmolzen, in die man einen Quecksilberfaden *g* einführt. Dann wird das Capillarende *h* zugeschmolzen, der ganze App. vertikal gestellt u. die Entfernung des Quecksilberfadens von dem Capillarende *h* derart eingeteilt, daß diese Teilungen den Drucken von 1, 2, 3 . . . Atmosphären entsprechen. (Chem.-Ztg. **32**. 186—87. 24/2. Dublany. Landw. Hochsch.)

V. ZAWIDZKI.

Erwin Blümmer, *Praktische Vorrichtung zum Absaugen von Niederschlägen.* Mit dem App., Fig. 38, können unter Benutzung eines kleinen Filters große Mengen

von Reaktionsgemischen in kurzer Zeit klar filtriert werden. Ohne die Saugpumpe abstellen zu müssen, kann man das Filter von allen festgesaugten Partikelchen befreien, indem man den Absauger aus der Fl. heraushebt u. abspritzt. Die Befestigung des Filters erfolgt durch einen Gummiring. Für Laboratoriumszwecke wird der Absauger aus glasiertem Porzellan mit einem Siebboden von 8 cm Durchmesser, für den Großbetrieb aus Steinzeug hergestellt. — Zu beziehen von Dr. HEINR. GÖCKEL, Berlin NW. 6, Luisenstraße 21. (Chem.-Ztg. **32**. 232. 4/3. Berlin.) BLOCH.

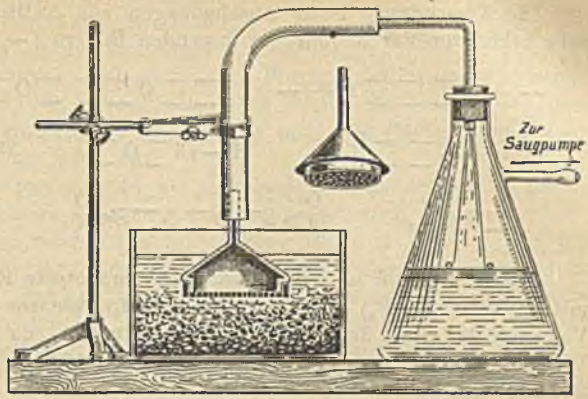


Fig. 38.

F. M. G. Johnson und **K. Buch**, *Gasstromdruckregulator.* Der durch Skizze erläuterte App. ist nach dem Prinzip des elektromagnetischen Thermoregulators konstruiert. Das Gas tritt durch ein eisernes Rohr, welches zugleich den Magnetkern einer darüber geschobenen elektromagnetischen Spule bildet; der federnde Anker trägt ein konisches Gummistück, das in die Bohrung des Kerns paßt. Steigt nun der Gasdruck, so wird durch das Hg im Manometer der Strom geschlossen, der Elektromagnet zieht seinen Anker an, u. die Gaszufuhr ist abgeschnitten, bis beim Fallen des Druckes das sinkende Hg den Strom unterbricht u. der vom Eisenkern zurückschnellende Anker dem Gas wieder freien Durchtritt gestattet. — Für metallangreifende Gase empfehlen Vff. das Überziehen der Metallteile mit einer Paraffinschicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 640—41. 7/3. [24/1.] Breslau. Phys.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

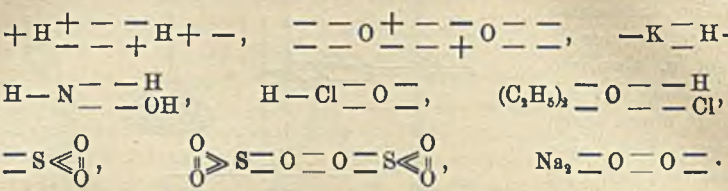
Allgemeine und physikalische Chemie.

John Albert Newton Friend, *Valenz.* Zur Erklärung der Eigenschaften der Elemente nimmt Vf. drei Arten von Valenzen an: freie positive, freie negative u. latente (oder Rest-) Valenzen. Freie negative Valenzen haben alle Elemente, welche sich mit dem elektropositiven H verbinden können; die Zahl derselben ist im allgemeinen konstant. Amphotere Elemente besitzen neben den negativen auch freie positive Valenzen, deren Maximalzahl am besten aus den Fluorverbb. abgeleitet wird. Cl, F und O haben nur freie negative Valenzen, die Metalle nur freie positive; bei den amphoteren Elementen beträgt die Summe der positiven und negativen Valenzen gewöhnlich 8. Die latenten Valenzen werden zum Aufbau polyatomiger Moleküle desselben Elementes oder verschiedener Elemente mit gleichen freien Valenzen verwendet; sie treten immer nur paarweise mit entgegengesetzten Eigenschaften auf und neutralisieren sich, falls sie nicht in Wrkg. treten, während die freien Valenzen unter diesen Umständen ungesättigt bleiben. Die freien Valenzen entsprechen den Hauptvalenzen der WERNERschen Theorie; dagegen unterscheiden sich die latenten von den Nebenvalenzen, da die durch jene gebundenen Atome

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Lwów

oder Gruppen sich nicht von den an den freien Valenzen stehenden unterscheiden, während an den Nebenvalenzen keine Dissoziation eintreten kann.

Die Anwendung dieser Anschauungen zur Aufstellung von Formeln einiger sehr bekannter Verbb. führt zu folgenden Bildern (— freie, — latente Valenz):



Der Kohlenstoff ist ein vollkommen amphoteres Element; denn neben Verbb. mit 4 positiven (CF_4) oder 4 negativen (CH_4) Valenzen stehen solche mit gemischten Valenzen in allen drei möglichen Verhältnissen, da nie mehr als 4 Valenzen in Wrkg. treten. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 14. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 260—70. Februar.) FRANZ.

Geo Woodiwiss, *Die chemischen Elemente. Periodizität, Gewicht und Wertigkeit.* Es ist schwierig, die D.D. der festen Elemente unter vergleichbaren Bedingungen zu erhalten. Bei ganz tiefen Temperaturen muß man eine Regelmäßigkeit und einen Zusammenhang zwischen D., At.-Gew. und Valenz erwarten. Der Vf. rechnet mit der „einwertigen D.", d. h. mit dem Quotienten aus D. u. Valenz. Zeichnet man ein Diagramm mit dem At.-Gew. als Abszisse und der einwertigen D. als Ordinate, so liegen häufig die einwertigen D.D. von verwandten, hauptsächlich nichtmetallischen Elementen ungefähr auf Geraden, die die Abszissenachse in dem dem Wasserstoff entsprechenden Punkt schneiden, d. h. die einwertigen D.D. steigen regelmäßig mit dem At.-Gew. Die bekannte Periodizität der D.D. tritt auch in diesem Diagramm zutage, wenn auch weniger deutlich; die Leicht- u. die Schwermetalle sind meist deutlich geschieden, wobei aber z. B. der Cu-Gruppe die Wertigkeit 7 beigelegt wird. Weitere Beziehungen müssen im Original eingesehen werden. (Chem. News **97**. 122—24. 13/3.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Rosenstiehl, *Alte Reaktionen, welche durch die Hydrolyse der Salze ihre Erklärung finden.* (Vgl. S. 1021.) Vf. erörtert die Arbeiten von H. ROSE, soweit sie die Rkk. der Alkalicarbonate, -borate und -osmiate betreffen, und legt dar, daß die Verss. von ROSE keinen Zweifel darüber lassen, daß die *Alkalicarbonate* u. *-borate* in wss. Lsg. mehr oder weniger hydrolysiert sind, und daß sie sich so verhalten, als ob ihre Lsgg. einerseits freie Base, andererseits freie S. enthielten. Die Rolle des W. zerfällt in 2 Phasen; ein Mol. W. wirkt in chemischem Sinne, während der Rest der Wassermasse das, was durch die chemische Einw. getrennt worden ist, voneinander entfernt hält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 86—89. 5/2.) DÜSTERBEHN.

A. Rosenstiehl, *Ist die Hydrolyse der Salze eine Hypothese?* (Chem.-Ztg. **32**. 160—61. 15/2. — C. **1908**. I. 1021.) DÜSTERBEHN.

Wolfgang Ostwald, *Über das Zeitgesetz des capillaren Aufstieges von Flüssigkeiten und über die Beziehungen desselben zur chemischen Konstitution der letzteren (nach Versuchen von F. Goppelsroeder).* Bei näherem Studium der Tabellen über die *Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges* von Fll. *in Filtrierpapierstreifen* in der Abhandlung von GOPPELSROEDER (S. 760) fiel dem Vf. eine überall wiederkehrende und anscheinend strenge Gesetzmäßigkeit auf, welche stark an die *Abhängigkeit der*

Adsorption gel. Stoffe durch feste Körper von der Konzentration der Lsgg. erinnert. Eine Berechnung der Capillarverss. von GOPPELSROEDER (an 44 Fll. durchgeführt) ergab, daß die Geschwindigkeit des capillaren Aufstieges in Filtrierpapier sehr genau der Formel $s = K \cdot t^m$ entspricht (s die von der Fl. in der Zeit t zurückgelegte Aufstiegsstrecke, K u. m Konstanten). Die gefundenen Werte für K variieren zwischen 2,21 (Methylnonylketon) u. 15,106 (Aceton); die Werte für den Exponenten m liegen zwischen 0,04 (Aceton; wahrscheinlich zu niedrig) und 0,49 (Methylnonylketon), bewegen sich am häufigsten um 0,3 herum.

Der Aufstieg in Filtrierpapier wird als Capillarphänomen aufgefaßt, dessen Geschwindigkeit durch die innere Reibung der Fl. bestimmt wird. Beim Vergleich der maximalen (beobachteten oder berechneten) Steighöhen in Filtrierpapier mit den an Glascapillaren (nach LANDOLT-BÖRNSTEINs Tabellen) ergibt sich jedoch keine Proportionalität oder strenge Gleichsinnigkeit (wahrscheinlich infolge der Verschiedenheiten in der Benetzung). Dagegen bestätigt sich die Folgerung, daß die Geschwindigkeit des Aufstiegs von der inneren Reibung der Fl. abhängt, insofern als die Geschwindigkeitskonstante K sich umgekehrt proportional oder „antibat" mit der Durchlaufzeit der Fll. in Capillaren (nach GARTENMEISTER) ändert. Weiter ergibt sich (zunächst für die einwertigen Alkohole) die Beziehung: das Verhältnis der Durchlaufszeiten (T_1 u. T_2) zweier aufeinanderfolgenden Glieder einer homologen Reihe verhält sich zu dem umgekehrten Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des capillaren Aufstiegs in Filtrierpapier wie 1,8 : 1,1 oder $T_1 K_1 / T_2 K_2 = k = 0{,}61$, d. h. das Verhältnis der Prodd. aus Durchlaufszeit und Geschwindigkeitskonstante ist konstant. Der zeitliche Verlauf des capillaren Aufstieges ermöglicht somit eine neue einfache Methode zur Best. der relativen inneren Reibung.

Die stöchiometrischen Beziehungen des Wertes des Exponenten erweisen sich als ziemlich verwickelt, jedoch als charakteristisch und in engem Zusammenhang stehend mit der chemischen Natur der aufsteigenden Fl. So sind die Exponentialwerte der einwertigen Alkohole stets um 0,2 verschieden, mit der Abweichung, daß die Plätze von Methyl- und Äthylalkohol vertauscht sind. Bei den Ketonen verhalten sich die Exponentialwerte aufeinanderfolgender Glieder wie $a : 2a : 4a : 6a : 8a$ etc., wobei nur die höchsten Glieder (Methylhexylketon und Methylnonylketon) abzuweichen scheinen, insofern als ihre Exponenten zwar auch (annähernd) ganzzahlige Multipla von a darstellen, indessen kleiner sind, als man nach den Exponenten der ersten fünf Glieder erwarten sollte. Bei den Fettsäuren (Essig-, Propion-, Buttersäure) ist der Exponent für alle Glieder konstant, ebenso für die Nitro- und Aminoderivate des Benzols. Ferner besitzen die Ortho- u. Metaformen des Xylols und Toluols denselben Exponenten, die Paraformen einen anderen. — Bei den untersuchten anorganischen Salzlsgg. (KJ, $CuSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4; alle $m/10$) ergab sich, daß das Anion (die 3 Sulfate hatten denselben von dem des Jodids verschiedenen Exponenten) allein den Wert des Exponenten bestimmte. Ferner ist der Exponent (nach den Verss. mit der Sole von Rheinfelden) von der Konzentration der Lsg. unabhängig. — Aus den Verss. mit Aminbasen (Äthyl-, Methyl-, Di- und Trimethylamin) ergibt sich, wenigstens qualitativ, daß die Exponenten in wss. Lsg. gleich, in alkoh. beträchtlich (ca. 0,11—0,24) verschieden sind.

Parallelen zwischen den stöchiometrischen Beziehungen der Exponentialwerte und den stöchiometrischen Eigenschaften anderer physikalisch-chemischer Größen lassen sich zurzeit nicht auffinden, so daß die m-Werte als selbständige, nur von der chemischen Beschaffenheit der Fl. (bei gleicher Temperatur, gleichem Filtrierpapier etc) abhängende Konstanten aufzufassen sind. Einige Analogien zeigen sich höchstens mit den Konzentrationsexponenten für die Adsorption gel. Stoffe durch Kohle (cf. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385; C. 1907. I. 441),

insofern als auch diese nur innerhalb enger Grenzen variieren. Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß (nach genauerer Ausarbeitung der Meßmethode) die schon auf Grund zweier Beobachtungen berechenbaren Exponenten als Mittel zu Konstitutionsbest. organischer Fl. und gel. Stoffe verwendet werden können. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. 20—39. März.) GROSCHUFF.

André Mayer, Georges Schaeffer u. E. F. Terroine, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Seifen als Kolloide.* Unter den Seifenlsgg. sind wahre, kolloidale, gallertartige, körnige zu unterscheiden, abhängig von der Rk. des Mediums und den Molekularkomplexen in der Fl. In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Seifen	Medium: Sauer	neutral	alkal.: W.	alkal.: A.
Niedere Reihen (Valerianate inclusive)	Homogene Lsgg.			
Capronate, Caprylate, Laurate	Mikroskopische Suspension u. Nd.	Ultramikroskopische Suspension	Nicht sichtbare Suspension; hohe Viscosität	Durchsichtige Gallerte
Palmitate, Oleate	Körner u. Krystalle, hohe Viscosität	Submikroskopische u. mikroskopische Suspension	Gallerte	Gallerte mit ultramikroskopischen Körnern
Stearate	Nd.	Mikroskopische Suspension	Körner	Gallerte mit Krystallen.

In wss. Lsg. sind alle Seifen im elektrischen Felde negativ. Mit Schwermetallsalzen entstehen Absorptionsverbb., mit positiven anorganischen und organischen Kolloiden bilden sich Kolloidkomplexe. Vergl. auch S. 192. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 484—87. [2/3.*].) LÖB.

Gunner Jörgensen, *Über einige Adsorptionserscheinungen.* Bei Gelegenheit einer früheren Unters. (Ztschr. f. anorg. Ch. **28**. 140; C. **1901**. II. 1041) beobachtete Vf., daß zur Darst. HNO_3-freier *Metazinnsäure* (aus Sn durch HNO_3 dargestellt) sehr lange mit W. ausgewaschen werden muß. Vf. teilt tabellarisch einige Versuchsreihen mit, bei denen das Auswaschen durch Dekantieren mit gewogenen Wassergemengen vorgenommen u. der Säuregehalt des Waschwassers titrimetrisch ermittelt wurde. Das Verhältnis der Millimole HNO_3 in 1 Mol. $Sn(OH)_4$ zu den Millimolen HNO_3 in 1 Mol. W. steigt zuerst an, bleibt dann (nachdem der anfangs im W. vorhandene HNO_3-Überschuß beseitigt) konstant, steigt dann plötzlich auf mehr als den doppelten Wert (der bisher sich schlecht absetzende Nd. zeigt nun eine Tendenz zum schnellen Absetzen), um dann langsam zu sinken. Ähnlich verhielten sich verschiedene HNO_3-freie Proben Metazinnsäure nach dem Aufschwemmen mit HNO_3; näheres siehe im Original.

Das Adsorptionsvermögen von *Bariumsulfat* gegenüber einem Überschuß des Fällungsmittels, $BaCl_2$, bezw. H_2SO_4, war zu gering, als daß es sich in dieser Weise untersuchen ließ. *Algarothpulver* ließ sich durch Auswaschen mit W. äußerst langsam und schwierig in Antimonoxyd umwandeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 353—58. 4/3. [28/1.] Kopenhagen. V. STEINS Lab.) GROSCHUFF.

Rud. Wegscheider, *Zur Reaktionsfähigkeit undissoziierter Elektrolyte.* JUL. MEYER und TRUTZER geben an, daß bei der Zersetzung des *Ammoniumnitrits* die undissoziierten Molekeln in Rk. treten (S. 1028). Demgegenüber verweist Vf. auf den Nachweis, daß die Annahme einer Rk. zwischen den Ionen $NH_4^{\cdot}$ u. $NO_2^{\prime}$ den Tatsachen ebenfalls genügt (Ztschr. f. physik. Ch. **36**. 543; C. **1901**. I. 991), u. daß man aus kinetischen Betrachtungen eine Entscheidung, ob ungespaltene Molekeln oder Ionen reagieren, überhaupt nicht herbeiführen kann, sofern man die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes annimmt (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 518; C. **1900**. II. 1171). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 133. 13/3. [20/2.].) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über die Aktivierung der zentralen Elektrode eines zylindrischen Gefäßes in Radiumemanation. Vorläufige Mitteilung.* Der Vf. bestimmt die Sättigungsstromkurve in einem zylindrischen Gefäß und gleichzeitig die Menge der radioaktiven Materie, die sich auf der zentralen Elektrode niederschlägt, in ihrer Abhängigkeit von der benutzten Spannung. Durch einen BRONSONschen Widerstand fließt zu dem Elektrometer negative, durch das Zerstreuungsgefäß positive Elektrizität; hat man auf Ruhe abkompensiert, so läßt sich der Strom im Zerstreuungsgefäß leicht berechnen. Die Sättigungskurve und die Aktivierungskurve sind sich sehr ähnlich, fallen aber nicht ganz zusammen. Spezifische Geschwindigkeit und Wiedervereinigungsvermögen der festen aktiven Materie ist also von derselben Größenordnung wie bei Ionen. Will man einen Draht mit einer gegebenen Emanationsmenge möglichst stark aktivieren, so muß man an das benutzte Aktivierungsgefäß eine so hohe Spannung anlegen, daß Sättigungsstrom hindurchgeht. Auf einem geladenen Draht können sich aus der Luft direkt RaB und RaC niederschlagen. (Physikal. Ztschr. **9**. 184—87. 15/3. [Febr.] Manchester-Gießen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. E. Lilienfeld, *Wehneltsche Kathode im hochgradigen Vakuum.* Bemerkung zu dem Artikel von FRED. SODDY (cf. S. 1021). Die Auffassung, die WEHNELTsche Kathode verliere im hochgradigen Vakuum ihre Wirksamkeit, ist unzutreffend. Vielmehr zeigen sich ganz allgemein im höchsten Vakuum prinzipiell neue Erscheinungen. Das Potentialgefälle in der positiven Lichtsäule steigt bei abnehmendem Druck unabhängig von der Art der Elektroden. Daher wird die Entladung im hohen Vakuum nicht nur von den Elektronen der Oxydelektrode bewirkt; vielmehr besteht die Tendenz zur Ausbildung einer möglichst großen negativen Volumenladung in der Strombahn. (Physikal. Ztschr. **9**. 193. 15/3. [Januar.] Leipzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lawrence J. Henderson, *Beziehung zwischen der Stärke einer Säure u. ihrer Fähigkeit, die Neutralität zu erhalten.* Aus der Dissoziationsgleichung einer schwachen Säure $H^{\cdot} = \frac{k H A}{t'}$ folgt, daß bei Anwesenheit des stark gespaltenen Salzes der S. die $H^{\cdot}$-Konzentration dann gleich der des reinen W. ist, wenn die Dissoziationskonstante $k = 10^{-7}$ und das Verhältnis von S. zu Salz etwa 1 ist. Zur Prüfung dieser Folgerung wurden Lsgg. verschiedener schwacher SS. mit Natriumhydroxyd versetzt, bis der Indicator (Rosolsäure) eine durch Vergleichslsgg. festgesetzte Farbänderung erlitten hatte. Es ergab sich tatsächlich, daß bei den SS., deren Stärke der oben erwähnten Bedingung genügt, die größte Menge Base hinzugesetzt werden mußte, nämlich bei Mononatriumphosphat, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. SS. mit stärkerer wie mit schwächerer Dissoziation zeigen die gleiche Farbeänderung schon beim Zusatz geringerer Mengen Base. (Americ. Journ. Physiol. **21**. 173—79. 2/3. Lab. of Biological Chem. HARVARD Medical School.) SACKUR.

Frederick Soddy und **Thomas D. Mackenzie**, *Die elektrische Entladung in einatomigen Gasen.* Reines *Helium* und *Argon*, das durch metallisches Calcium (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 429; C. **1907**. I. 790) von den aktiven Gasen gereinigt war, setzen der elektrischen Entladung bei geringen Drucken einen sehr großen Widerstand entgegen. Eine genaue Unters. sollte zeigen, ob die elektrische Leitung in den einatomigen Gasen anderen Gesetzen folgt, wie in den gewöhnlichen Gasen. Es ist dies nicht der Fall, der Unterschied ist lediglich ein quantitativer, der durch die Annahme erklärt werden kann, daß die Heliummolekel bei allen Drucken nur etwa $^1/_5$—$^1/_{10}$ elektrisch so wirksam ist, wie die Molekel eines gewöhnlichen Gases. Damit steht im Einklang, daß nach RAMSAY und COLLIE Helium bei gewöhnlichem Druck viel besser leitet als die gewöhnlichen Gase. Auch Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd setzen in reinem Zustande bei sehr geringen Drucken der Entladung einen unüberwindlichen Widerstand entgegen, u. die verbreitete Annahme, der Gasdruck betrage in den CROOKESschen Röhren nur etwa $^1/_{1000}$ mm, ist irrig.

Während der zahlreichen Verss., die im Referat nicht beschrieben werden können, wurde mehrfach beobachtet, daß in einer Entladungsröhre das Helium- oder Argonspektrum sichtbar wurde, noch ehe diese Gase in die Röhre eingeführt waren. Es ergab sich, daß die früher schon benutzten Aluminiumelektroden diese Gase außerordentlich fest halten und auch nach monatelangem Stehen an der Luft nicht abgeben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 92—109. 13/2. 1908. [7/11. 1907.*].)

SACKUR.

A. J. J. Vandevelde, *Reaktionen in den Lösungen verschiedener Salze, aber gleicher Ionen.* Wie schon früher mitgeteilt (Chemisch Weekblad **4**. 381; C. **1907**. II. 503), üben elektrolytische Dissoziation u. hydrolytischer Zustand auf die *Substitution des Kupfers durch Zink* in $CuSO_4$-Lsgg. keine direkte und meßbare Wrkg. aus, wohl aber die Natur des Ions, so daß Cl-Ionen die Rk. beschleunigen, SO_4-Ionen sie verzögern. Für die Herst. der Cu-Lsg. ist es gleichgültig, ob man von $CuSO_4 + NaCl$ oder von $CuCl_2 + Na_2SO_4$ ausgeht. Beide Lsgg. sind identisch. Dasselbe gilt für saure Lsgg. von $H_2SO_4 + 2NaCl$ u. $2HCl + Na_2SO_4$, $H_2SO_4 + 2HNO_3$ und $2HNO_3 + Na_2SO_4$, $2HCl + 2NaNO_3$ und $2HNO_3 + 2NaCl$. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 57—59. 23/2. Gent. Lab. de la ville.)

LEIMBACH.

Friedr. Kohlrausch, *Der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeiten in Wasser als Funktion der Beweglichkeit selbst.* Der Vf. hat früher festgestellt (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 626; C. **1902**. II. 177), daß die Beweglichkeit l u. ihr Temperaturkoeffizient a der *Ionen* in naher Beziehung stehen. RASCH u. HINRICHSEN haben diesem Gesetz die Form $a = \frac{A}{\log l}$ gegeben (S. 702), in der A eine universelle Konstante ist. Diese einfache Gleichung gilt jedoch nur in dem zufällig benutzten Maßsystem; in jedem anderen muß eine 2. Konstante hinzugefügt werden, da die Dimensionen von a und l nicht gleich sind. Für ein- und mehrwertige, einfache u. zusammengesetzte Ionen gelten nicht die gleichen Beziehungen. Dies ist leicht einzusehen, da die Ionenreibung wahrscheinlich durch die die Ionen umgebende Wasserhülle bedingt ist, und diese von der Konstitution des Ions abhängen muß. Für die einfachen einwertigen Ionen lassen sich eine Reihe von Formeln aufstellen, deren beste die Form $a = P + \frac{Q}{R + l}$ hat und auch für $H^{\cdot}$-Ionen gilt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 129—33. 13/3. [14/2.] Marburg.)

SACKUR.

H. Dember, *Über die Empfindlichkeitsänderung lichtelektrischer Zellen.* Die früher (Ann. der Physik [4] **23**. 957; C. **1907**. II. 1582) untersuchten Zellen (Na-

Kathode mit Wasserstoff von ca. 0,3 mm Druck) werden nach 3 und 4 Monaten wieder geprüft und unempfindlicher gefunden. Ermüdung durch Licht, Ozon oder Korrosion der Oberfläche kommt nicht in Betracht, nur Absorption des Wasserstoffs durch das Kathodenmetall. Bei einem bestimmten Felde existiert ein Gasdruck, für den der lichtelektrische Strom ein Maximum ist; unterhalb dieses Druckes nimmt der Effekt stark ab. Es ist somit eine Möglichkeit gegeben, durch geeignete Wahl des Druckes die durch die absorbierten Gase hervorgerufene Ermüdung zu kompensieren. (Physikal. Ztschr. **9**. 188—90. 15/3. [29/1.] Dresden. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. C. Trabacchi, *Die elektrische Zerstreuung an einem verschlossenen unterirdischen Ort.* ELSTER und GEITEL haben (Physikal. Ztschr. **6**. 733; C. **1905**. II. 1770) gezeigt, daß die zu geringe Zerstreuung der Elektrizität in manchen Höhlen durch Schirmwrkg. z. B. von NaCl-Wänden, erklärt werden kann. Der Vf. findet einen neuen Fall von anomal niedriger Zerstreuung in dem Stollen einer Mineralquelle von Sangemini (Umbrien). Die Zerstreuung ist nur $^1/_8$ der Zerstreuung außerhalb. Der reichliche Wasserdampf in der Luft des Stollens kann den geringen Abfall nicht genügend erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 106—7. 2/2.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Danne, *Über die Kurven der induzierten Radioaktivität nach Sarasin und Tommasina.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 420; C. **1907**. II. 1380.) SARASIN und TOMMASINA haben gefunden, daß die induzierte Aktivität, die sich auf einem mit einem Isolator bedeckten Leiter absetzt, nach 2 verschiedenen Gesetzen abfällt, je nachdem man den Sättigungsstrom mit einem positiv oder negativ geladenen Elektroskop mißt. Vf. bestätigt diese Resultate u. erklärt sie durch die Aufnahme von positiven oder negativen Ionen, die der der Emanation ausgesetzte Körper seiner eigenen Ladung entsprechend aufnimmt. Ist der induzierte aktive Körper nicht mit einem Isolator bedeckt, so können kontaktelektrische Kräfte auftreten. Jedenfalls kommt dem aktiven Beschlage an sich nur ein einziges Zerfallsgesetz zu, das von der Ladung des benutzten Elektroskops unabhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 394—97. [24/2.*] Lab. von Frau CURIE.) SACKUR.

Karl Kurz, *Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an radioaktiven Substanzen.* Aus der Beeinflussung, die die Resultate luftelektrischer Messungen mit Aspirationsapparaten durch die Ablagerung fester radioaktiver Stoffe auf dem negativ geladenen Zerstreuungskörper erfahren (cf. S. 591), läßt sich die Menge der Stoffe quantitativ bestimmen. Als Maß wird der Sättigungsstrom angegeben, den die Substanzen pro cbm Luft zu unterhalten vermögen. Dabei werden nur solche Substanzen behandelt, deren spezifische Geschwindigkeit mindestens gleich der der positiven Ionen der Atmosphäre ist. Die Abklingung der auf dem Zerstreuungskörper niedergeschlagenen Stoffe wird in einem Hilfselektrometer untersucht. Der von den in der Luft vorhandenen festen radioaktiven Substanzen obiger Art erzeugte Sättigungsstrom pro cbm ist nach den Verss. des Vfs. im Mittel $7{,}16 \times 10^{-5}$ e. s. e. Messungen von K. W. Fr. KOHLRAUSCH werden umgerechnet u. zu $4{,}2 \times 10^{-5}$ e. s. e. berichtigt. Beide Zahlen stimmen befriedigend überein. (Physikal. Ztschr. **9**. 177—84. 15/3. [16/1.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Peter Lebedew, *Über die Druckkräfte des Lichtes auf Gase.* Vorläufige Mitteilung. Die von einem Gase absorbierten Lichtstrahlen üben auf dasselbe einen

Druck p aus, dessen Betrag durch die Formel $p = \frac{\alpha \cdot E}{v}$ gegeben wird, in welcher E die vom Gase pro Sek. empfangene Lichtenergie, α den absorbierten Teil derselben und v die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Vf. hatte diesen Lichtdruck dadurch nachgewiesen, daß er die Gasströmungen, welche durch die fortführenden Kräfte des Lichtbündels in der Gasmasse erzeugt werden, mittels einer empfindlichen Federwage untersucht und gemessen hat. Dabei entsprach die Größenordnung der beobachteten Druckwerte derjenigen der berechneten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. Physik. Teil. 20—21. 13/3. [10/1.*] Moskau. Univ.-Lab.) v. Zawidzki.

W. Kotowitsch, *Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gasgemisches.* Vf. leitet folgenden Ausdruck: $\gamma = \frac{\gamma_1(\gamma_2-1)p_1 + \gamma_2(\gamma_1-1)p_2}{(\gamma_2-1)p_1 + (\gamma_1-1)p_2}$ für das Verhältnis γ der spezifischen Wärmen in einem Gemische zweier Gase 1, 2 ab, in welchem γ_1 u. γ_2 die Verhältnisse der spez. Wärmen dieser beiden Gase u. p_1, p_2 ihre Partialdrucke bedeuten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. Physik. Teil. 16—19. 13/3. [28/2.] Moskau.) v. Zawidzki.

Johannes Schroeder, *Beitrag zur Demonstration der Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von Ammoniumchlorid.* Um die B. des Ammoniumamalgams einer größeren Zahl von Hörern gleichzeitig sichtbar zu machen, schlägt Vf. folgende Versuchsanordnung vor: Eine Glasröhre von 4—6 cm lichter Weite wird an einem Ende durch einen Kork verschlossen, in den ein Block von Chlorammonium konzentrisch eingelassen ist. Diesen Block vertieft man in der Mitte und füllt die Höhlung bis zum Rande mit Quecksilber. Eine durch Kork und Block geführte Stricknadel dient als Kathode, ein Stück Platinblech als Anode und Salmiaklsg. als Elektrolyt. Beim Schließen des Stromes beginnt unter Volumenvergrößerung die B. des Amalgams. Oder es wird ein starkwandiges Reagensglas in der Nähe des Bodens in regelmäßigen Abständen mit kleinen Löchern versehen, deren Größe so zu wählen ist, daß das Quecksilber vermöge seiner Oberflächenspannung nicht ausfließt. Durch eine Öffnung wird ein Platindraht als Kathode eingeführt. Das Glas wird dann mit Quecksilber gefüllt und neben einer Platinblechanode in Salmiaklsg. getaucht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 271—72. 29/1. 1908. [1/12. 1907.] Montevideo und Gießen. Chem. Lab. der Univ.) Posner.

Anorganische Chemie.

H. Rubens und **E. Ladenburg**, *Das Reflexionsvermögen des Wassers.* Man weiß bisher noch nicht, bei welcher Wellenlänge das W. metallisch reflektiert, vermutet worden ist bei ca. 80 μ. Die Vff. untersuchen die Reflexion, die sich besser beobachten läßt als die Dispersion, in einem weiten Gebiet. Zunächst werden die nach mehrfacher Reflexion an einer Wasserfläche (und einem Silberspiegel) übrigbleibenden Strahlen mittels Absorption in Quarz-, Flußspat- und Steinsalzplatten untersucht. Es ergibt sich, daß W. im ultraroten Spektrum eine ausgesprochen selektive Reflektion besitzt, derart, daß die längeren Wellen im allgemeinen bei der Reflexion bevorzugt werden, daß aber Streifen sehr starker metallischer Reflexion in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht zu beobachten sind. Ähnliches gilt für *Alkohol.* Dann wird das Reflexionsvermögen bei einmaliger Reflexion, aber verschiedenen Einfallswinkeln mittels eines Spektrometers (mit geeigneten Prismen) und eines Mikroradiometers systematisch untersucht in dem Gebiet von 1—21 μ. Den Maximis in der Reflexionskurve entsprechen sehr angenähert die Stellen

stärkster Absorption des fl. oder gasförmigen W. Doch sind die Absorptionskurven für die beiden Aggregatzustände nur ähnlich, nicht gleich; daher sind Schichten von Dämpfen durchlässiger als entsprechende Schichten von Fl. In dem untersuchten Gebiet sind keine Andeutungen von starker metallischer Reflexion des W. zu bemerken. Das gleiche gilt für *Alkohol*. Schließlich wird das Reflexionsvermögen von W., A. und Hg für die Reststrahlen von Flußspat und Steinsalz im Vergleich zu Silber untersucht. Das Wasser reflektiert diese Strahlen etwas besser als kurzwellige Wärmestrahlen; gesättigte $CaCl_2$-Lsg. reflektiert noch etwas besser als W. Die theoretische Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen zweier Metalle für lange Wellen, der Wellenlänge und der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle wird für Hg u. Ag erfüllt gefunden. A. reflektiert die Reststrahlen etwa so stark wie sichtbare Strahlen. Die starke anomale Dispersion, durch welche die hohe DE. erreicht wird, tritt erst bei viel längeren Wellen ein. Für W. scheint die kritische Stelle starker, anomaler Dispersion in das noch unbekannte Spektralgebiet zwischen den längsten Wärmestrahlen und den kürzesten elektrischen Wellen zu fallen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 274—84. 12/3. [20/2*.].)

W. A. Roth-Greifswald.

Lothar Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler, *Eine neue Methode zur Tensionsbestimmung von Sulfaten.* Den Vff. war die Kenntnis der Tension von Sulfaten zur Erkennung ihres Beständigkeitsbereiches für die Deutung des Schwefelsäurekontaktprozesses notwendig. Sie bestimmten die Tension statisch-manometrisch und benutzten dazu ein Luftverdrängungsverf. Hierbei durfte sich das Trioxyd in den Zersetzungsgasen nicht kondensieren, die Gase durften nicht in das Manometer gelangen und dort das Hg verschmieren, das Gleichgewicht: $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ mußte sich in möglichst kurzer Zeit einstellen u. es mußte eine genügende Substanzmenge anwendbar sein, damit eine ganze Reihe von Druckbestst. zur Konstruktion der Druckkurve nacheinander ausführbar war. Diese Forderungen, sowie diejenige, daß sich in dem Teil des App., in dem SO_3 vorkommen konnte, keine Schlauchverbindungen und gefettete Hähne befinden, wurden erfüllt durch eine Versuchsanordnung, in welcher das Reaktionsrohr mit Sulfat durch einen Luftpuffer mittels Hahn mit dem Manometer verbunden war. *App.* und Methode der Best. sind im Original skizziert und ausführlich beschrieben und die Genauigkeit ist nachgewiesen. Mit diesem Apparat fanden die Vff. die auf der nächsten Seite befindlichen Gesamttensionen.

Bei der Best. wurden folgende Beobachtungen gemacht: a) Es findet keine Druckerniedrigung bei der Tension weitgehend zersetzter Sulfate statt; es ist damit eine feste Lsg. von Sulfat und Oxyd in wesentlichen Beträgen ausgeschlossen; b) normales Eisen-, Aluminium- und Thorsulfat bilden keine basischen Sulfate als selbständige Zersetzungsprodd., sie zers. sich direkt zu Oxyd; c) normales Chrom- und Titansulfat in wasserfreiem Zustande wurden nicht erhalten; beide Metalle bilden jedoch je zwei wohldefinierte basische wasserfreie Sulfate; es sind $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3$, $2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$, bezw. $TiO_2 \cdot SO_3$ und $2TiO_2 \cdot SO_3$; d) Kupfersulfat bildet neben dem normalen nur das schon bekannte Sulfat $2CuO \cdot SO_3$; ein Cuprosulfat konnte durch Reduktion von Cuprisulfat mit SO_2 nicht erhalten werden; e) Cerisulfat zers. sich unter O-Entw. zu Cerosulfat nach: $2Ce^{IV}(SO_4)_2 = Ce_2^{III}(SO_4)_3 + SO_3 + O$.

Das Chromsulfat in lamellis von Merck entspricht nicht der im Index dafür angegebenen Formel $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$, sondern der Zus. $4Cr_2O_3 \cdot 9SO_3 \cdot 33H_2O$ und gab, im CO_2-Strom bei 280° bis zur Konstanz erhitzt, wasserfreies, basisches Chromat, $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3$; dieses geht beim Erhitzen im Platintiegel auf 450—460° bis zur Gewichtskonstanz in die Verb. $2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$ über. — Einen höheren SO_3-Gehalt, als der Formel $TiO_2 \cdot SO_3$ entspricht, konnten die Vff. im Gegensatz zu Faber

(Chem.-Ztg. 31. 263; C. 1907. I. 1153) durch vorsichtiges Abrauchen von TiO_2 mit H_2SO_4 nicht erhalten.

	Θ^0	P_{mm}
Ferrisulfat ($Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$)	553	23
„ „	570	33
„ „	592	45
„ „	614	70
„ „	634	113
„ „	650	149
„ „	660	182
„ „	680	286
„ „	690	401
„ „	699	560
„ „	707	715
Aluminiumsulfat ($Al_2O_3 \cdot 3SO_3$)	572	28
„ „	621	51
„ „	681	120
„ „	702	180
„ „	720	261
„ „	731	356
„ „	742	480
„ „	748	692
Chromsulfat ($Cr_2O_3 \cdot 2SO_3$)	312	21
„ „	335	78
„ „	350	118
„ „	372	191
„ „	389	294
„ „	400	403
„ „	410	542
„ „	415	617
Chromsulfat ($2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$)	563	10
„ „	590	39
„ „	614	41
„ „	634	142
„ „	647	270
„ „	655	358
„ „	667	517
„ „	676	642
Cuprisulfat ($CuSO_4$)	546	43
„ „	588	55
„ „	615	70
„ „	642	98
„ „	665	130
„ „	700	233
„ „	714	324

	Θ^0	P_{mm}
Cuprisulfat ($CuSO_4$)	725	460
„ „	731	647
Cerisulfat [$Ce(SO_4)_2$]	361	33
„ „	393	47
„ „	431	89
„ „	443	134
„ „	460	257
„ „	464	305
„ „	476	471
„ „	482	630
Cerosulfat [$Ce_2(SO_4)_3$]	646	25
„ „	723	38
„ „	791	55
„ „	826	122
„ „	845	208
„ „	861	308
„ „	873	408
„ „	884	506
„ „	891	580
„ „	903	723
Thorsulfat ($ThO_2 \cdot 2SO_3$)	575	16
„ „	610	32
„ „	660	44
„ „	698	80
„ „	720	144
„ „	755	198
„ „	785	344
Titansulfat ($TiO_2 \cdot SO_3$)	468	13
„ „	490	14
„ „	530	28
„ „	550	85
„ „	560	238
„ „	570	448
„ „	580	über 1 Atm.
Titansulfat ($2TiO_2 \cdot SO_3$)	524	15
„ „	574	60
„ „	580	86
„ „	590	214
„ „	600	394
„ „	610	592.

Die Vff. berechneten dann die *Schwefelsäureanhydrid*-Partialdrucke einiger Sulfate aus den Gesamttensionen und daraus die umstehenden Reaktionswärmen.

Die Reaktionswärme für die Abspaltung von 1 Mol. SO_3 beträgt für $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 = 27$; $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 = 17$; $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 = 22$; $ThO_2 \cdot 2SO_3 = 21$; $CuO \cdot SO_3 = 13$; $ZnO \cdot SO_3 = 36$ Cal.

Temperatur und Partialdrucke an SO_3.

$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$		$Al_2O_3 \cdot 3SO_3$		$2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$		$Ce_2O_3 \cdot 3SO_3$	
Θ	P	Θ	P	Θ	P	Θ	P
580	24,7	580	20,4	560	11,5	680	16,5
600	36,6	620	30,2	580	20,4	720	23,0
620	50,5	660	47,0	600	22,8	760	28,1
640	70,6	680	54,0	620	37,8	800	36,6
660	93,5	700	72,2	640	83,2	840	94,3
680	133,5	720	95,5	660	208,0	880	217,0
700	233,0	740	154,5	—	—	900	302,0

Die Kenntnis der Sulfattensionen läßt sich zu einer *quantitativ-analytischen Trennungsmethode* benutzen. Sind nämlich von zwei oder mehreren Sulfaten die Zersetzungsdrucke bekannt, so ist es, besonders mit Hilfe des HERAEUSschen Tiegelwiderstandsofens, sehr leicht, durch Fixieren einer ganz bestimmten Temperatur das eine Sulfat zu zers., die übrigen unzers. zu erhalten, und zwar ist es die Temperatur, bei welcher der Druck der zu zers. Sulfate mehr als 1 Atm. beträgt; die Sulfate mit niedrigem Druck bleiben unzers. und es ist eine Trennung des Oxyds vom unveränderten Sulfat durch Löslichkeitsunterschiede in W. und SS. möglich. Unbrauchbar ist die Methode, wenn die anderen Sulfate auch merklich zers. werden; ferner bei Metallen, deren Trennung sich durch ihre chemische Ähnlichkeit schwierig gestaltet und deren Sulfate dementsprechend ähnliche Zersetzungsdrucke aufweisen (Ni u. Co) oder deren Sulfate sehr beständig oder bei unbequem hoher Temperatur zu zerlegen sind, oder wenn die wasserfreien Sulfate, wie die entstehenden Oxyde wasser-, bezw. säureunl. sind (seltene Erden). Einfach und glatt ist aber die Trennung von Eisen, Al und Cr einerseits, Co und Ni, von Vorteil besonders die *Trennung von Eisen und Nickel.* Die Vff. beschreiben die *Trennung von Eisen u. Zink* näher; bei Temperaturen, bei denen sich Ferrisulfat bereits zers., ist die Spannung des Zinksulfats noch eine geringe. Man raucht, um in Sulfate überzuführen, mit konz. H_2SO_4 bis zu konstantem Gewicht ab, erhitzt dann bei 680 bis 685° bis zum konstanten Gewicht, löst den Tiegelinhalt in sd. W., erhält das Fe in einer sehr gut und rasch filtrierbaren, gesinterten Form, fällt das Zink im Filtrat mit Na_2CO_3, wägt Zn als ZnO und Fe als Ferrioxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 703—17. 7/3. [24/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen.* 3. Mitteilung. *Die Dampfdichten der Verbindungen P_4S_3, P_4S_7, P_2S_5.* Mit **H. v. Bezold.** Ähnlich wie P_2S_5 (vgl. 2. Mitteilung, S. 1143) scheinen auch die anderen *Phosphorsulfide* in der Hitze zu zerfallen. Die Vff. gewannen Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3, durch mehrstündiges Erhitzen von 3 S und 4 P (rotem) im verschlossenen Rohr auf 180°, lösten in CS_2 und krystallisierten daraus um; nadelförmige Krystalle, F. 166°; Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7, aus 2 Atomen (rotem) P und 3 Atomen S; Krystalle, F. 303°, swl. in CS_2. Die Dampfdichtebest. führten sie nach VIKTOR MEYER aus im mit reinem N gefüllten App. u. erhitzten die Birne in einem senkrecht stehenden HERAEUSschen Widerstandsofen. Die Lötstelle des Thermoelements befand sich im engen Raum zwischen dem Innenrohr des Ofens und der Mitte der Birne. Letztere und das daran anstoßende lange Rohr waren aus glasiertem Berliner Porzellan, das den Phosphorsulfiddämpfen bis 1000° hinreichend widerstand. — Das Resultat ist, daß alle drei Sulfide sich bei Rotglut zers., P_2S_5 schon nahe seinem Kp. (520—530°), P_4S_3 und P_4S_7, die bereits bei etwa 400° sieden, haben

anscheinend über größere Temperaturstrecken hin normale Dichten. Auffallend ist ein starker Zerfall des P_4S_7 zwischen 750 und 800°. P_4S_3 und P_4S_7 lassen sich in einer CO_2-Atmosphäre bei gewöhnlichem Druck unzers. abdestillieren. Doch zeigt der Phosphorgeruch des destillierten P_4S_3 eine geringfügige Zers. an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 657—60. 7/3. [19/2.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

Alfred Stock, *Nachtrag zu meiner Veröffentlichung: „Über den Hittorfschen Phosphor"*. (S. 794.) Die optische Charakterisierung des Phosphors (optische Zweiachsigkeit) bei der gemeinsam mit **O. Johannsen** ausgeführten Unters. geschah unter Beihilfe von **F. von Wolff**. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 764. 7/3. [24/2.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Eduard Jordis, *Beiträge zur Kenntnis der Metallsilicate* (vgl. S. 331). *I. Über die Darstellbarkeit von Metallsilicaten auf wässerigem Wege.* Von den bisher behandelten Salzen der Erdalkalien entstehen auf wss. Wege nur die Metasalze. Barium- u. Strontiumsalze krystallisieren, u. das Calciumsalz wird auf einem Umwege zwar amorph, aber im stöchiometrischen Verhältnis der Komponenten erhalten. Erst mit sehr viel W. erleiden diese Salze komplizierte Zerss. Viel schwieriger liegen die Verhältnisse schon bei den Alkalisilicaten (l. c.). Noch schwieriger gestaltet sich die Aufklärung der Schwermetallsilicate, die wl. und in Lsg. stark hydrolysiert sind. Eine direkte Silicatbildung aus Metallhydroxyd und Kieselsäure ist daher ausgeschlossen, und bei der Darst. durch doppelte Umsetzung kann man kein definiertes einfaches Prod. erwarten, sondern immer nur ein Gemisch, in dem neben den hydrolysierten Komponenten höchstens ein kleiner Teil als Silicat vorhanden sein kann. Außerdem sind die Prodd. der Hydrolyse unbekannt, es entstehen kolloidale Verbb., u. diese u. andere Komplikationen erfordern ganz besondere Sorgfalt. Bezüglich der genau beschriebenen Arbeitsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden. Da sich bei Verwendung von Wasserglaslsgg. infolge Auftretens irreversibler Vorgänge besondere Komplikationen einstellen, geht Vf. von dem einfach darstellbaren, krystallisierten Salz $Na_2SiO_3 + 8H_2O$ aus u. studiert in der folgenden Abhandlung dessen Umsetzungen mit Schwermetallsalzen in wss. Lsg. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 226—37. 29/2. Erlangen. Chem. Inst d. Univ.) POSNER.

Eduard Jordis und **W. Hennis**, *Beiträge zur Kenntnis der Metallsilicate. II. Über die Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Metallsalzlösungen.* Da die bisherigen Unterss. über Umsetzung in wss. Lsg. alle von Wasserglas, also von einer schlecht definierten Substanz ausgehen, können sie, wie im vorstehenden Ref. ausgeführt ist, zur Aufklärung der komplizierten Umsetzungen nicht herangezogen werden, u. die Vff. studieren die Rk. zwischen einem wohldefinierten Natriumsilicat u. Kupfersulfat, Ferrosulfat u. Ferrichlorid. Auf die Einzelheiten der zahlreichen Verss. kann im Ref. nicht eingegangen werden. Die Resultate gehen aus folgender Zusammenfassung hervor.

Die Umsetzungen zwischen $CuSO_4$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ u. Na_2SiO_3 in wss. Lsgg. verlaufen nicht im Sinne der Gleichungen, die man dafür aufstellen kann. — Nimmt man äquivalente Mengen der Reagenzien, so erhält man saure Umsetzungsflüssigkeiten, in denen man Kieselsäure findet, bei $FeCl_3$ in erheblicher Menge. Metall befindet sich in den Filtraten in wechselnden Mengen, abhängig von der Rk. der Fl., besonders reichlich bei den Umsetzungen mit $FeCl_3$. Bei Ggw. von viel Alkali geht Metall mit Kieselsäure in Lsg. — Überschuß eines der Komponenten steigert die Menge der durchgelaufenen Anteile, steigend mit dem Überschuß nach beiden Seiten von einem Minimalwert aus. — Besonders verwickelt sind die Rkk. mit $FeCl_3$. Die sauren Filtrate verbrauchen bis zur Neutralisation erhebliche

Mengen Alkali; ehe dann alkalische Rk. auftritt, werden weitere große Mengen davon glatt gebunden. Daran beteiligen sich außer den Ndd. Körper, die in den Fll. gelöst sind. Die aufgenommene Menge Alkali ist der vorhandenen Menge Kieselsäure ziemlich proportional. — Aus den klaren Filtraten fallen durch Salzzusatz, durch Erwärmung u. durch Neutralisation Stoffe aus, die jedesmal andere Zus. haben. Beim Erwärmen traten bleibende Umwandlungen ein. — Bei vielen der beobachteten Vorgänge hat die Zeit einen Einfluß infolge langsam verlaufender Umsetzungen, die sich namentlich zwischen Lauge u. Bodenkörper abspielen. — Frisch gefällt l. sich die Ndd. bei Zugabe von Säure; nach einiger Zeit tun sie es nicht mehr. — Bei der Filtration der trüben Fll. erhält man klare Filtrate erst, wenn sich eine Gelschicht auf dem Filter gebildet hat. — Reine Ferrosilicate sind blaugrau u. werden durch Oxydation gelb, über grüne oder braune Zwischenstufen. — Die Kupfersilicate sind blau; beim Entwässern werden sie grün. Ndd., die mit überschüssigem Kupfersulfat erhalten sind, sind auch mehr oder weniger grün infolge B. basischer krystallisierender Kupfersilicate. — Kocht man die Silicatndd. unter den Laugen, so werden sie nicht so verändert wie Hydroxydndd. Verreibt man letztere mit Kieselgel, so bleiben die Veränderungen ebenfalls aus. — Lsgg. von $Na_2Si_2O_5$ oder $2\,NaHSiO_3$, die analytisch identisch sind, verhalten sich genau so, wie solche von Na_2SiO_3. Man darf in ihnen daher auch ein einheitliches Anion, vielleicht Si_2O_5'' annehmen.

E. Jordis weist in einem Nachwort auf die Notwendigkeit hin, beim Anfangsunterricht der Chemie mehr als bisher zu betonen, daß ein „rein" dargestelltes Salz durchaus nicht immer seiner chemischen Formel genau entspreche. Nur die vollständige Analyse kann zeigen, ob nicht einer der Komponenten im Überschuß vorhanden ist. Ebenso verbreitet ist bei Anfängern der Irrtum, daß, wenn SS. u. Basen äquivalent abgeglichen sind, die Prodd. der Rk. neutral sein müßten. Es wird nach Ansicht des Vf. nicht genügend betont, daß bei unbekannten Rkk. die Möglichkeit, eine Gleichung aufzustellen, durchaus noch keine Gewißheit über den Verlauf der Rk. bietet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 238—61. 29/2. Erlangen. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

O. Mügge, *Bemerkungen und Versuche zu Tschermaks Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silicate.* Gegen TSCHERMAKS und seiner Schüler Methode der Darst. von Kieselsäuren (Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 349; Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **112**. 355; **115**. 217. 697. 1081. 1177; C. **1905**. II. 1408; **1906**. I. 587; II. 552. 553; **1907**. I. 292) erhob JORDIS (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1697; C. **1906**. II. 1549) bereits Einwände. Vf. gibt zwar zu, daß die von TSCHERMAK ermittelten Wassergehalte den angenommenen Hydraten leidlich gut entsprechen, zeigt aber doch darauf hin, daß die W.-Differenz der einzelnen SS. mehrfach nur 1—2%, ja einmal nur 0,5% beträgt, und andererseits die ermittelten Wassergehalte um 1% u. mehr von den berechneten abweichen. Dann argumentiert er, daß, wenn in den bis zu den Knickpunkten der Trocknungskurven getrockneten Gelen bestimmte chemische Verbb., also wirkliche Hydrate vorlägen, zu erwarten wäre, daß dieser Knickpunkt sich nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern bei allen Temperaturen innerhalb eines gewissen Temperatur-(Dampfdruck-)intervalls stets mit demselben W.-Gehalt einstellte. Um diese Frage zu prüfen, wurde nach TSCHERMAK aus Natrolith die S. H_2SiO_3 (38,34 H_2O) hergestellt. Es ergab sich im allgemeinen, daß der Knickpunkt verwischt ist. Der W.-Gehalt kann betragen beim Trocknen bei 9° 33,5—46%, bei 18,5° 37—40%, bei 32,5° 31,9—35,1%, bei 33,3° ca. 20%. Diese Resultate brauchen zwar nicht richtiger zu sein als die TSCHERMAKschen, zeigen aber, daß erst die Frage beantwortet werden muß, bei welcher Temperatur der Knickpunkt in der TSCHERMAKschen Kurve zu ermitteln

ist, ehe für die Enträtselung der Konstitution der Silicate brauchbare Resultate aus der Methode erwartet werden können. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 129—34. 1/3. Königsberg.) HAZARD.

Charles H. Lees, *Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit von festen Körpern.* Teil 2. *Der Einfluß tiefer Temperaturen auf die Wärmeleitfähigkeiten von Metallen und Legierungen.* Die zu untersuchenden Stäbe, 7—3 cm lang u. 0,6 cm dick, wurde in einem DEWARschen Gefäß mit Hilfe fl. Luft bis zu der gewünschten Temperatur abgekühlt. Dann wurde das eine Ende durch eine stromdurchflossene Spirale erwärmt und die Temperaturen beider Enden mit Platinthermometern bestimmt. Es ergab sich, daß das Wärmeleitvermögen der *reinen Metalle* zwischen 18 u. —100° mit steigender Temperatur abnimmt, während bei den Legierungen der umgekehrte Gang beobachtet wurde. Die erhaltenen Zahlen werden in einer Tabelle mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 143—45. 13/2. 1908. [12/12.* 1907.] East London College.) SACKUR.

Johannes Schroeder, *Löslichkeit von Kaliumchlorid in Pyridinwassermischungen bei 10°.* Bei Gelegenheit anderer Unterss. wurde die Löslichkeit von Metallsalzen in Mischungen von W. mit Pyridin ermittelt, von denen hier nur zwei Versuchsreihen von Kaliumchlorid bei 10° mitgeteilt werden. Bei höheren Temperaturen und bei anderen Salzen treten kompliziertere Erscheinungen auf. Es bilden sich z. B. zwei Schichten, deren Zus. oft gegen Temperaturunterschiede sehr empfindlich ist:

Mischung von		100 g Lösung enthalten	
Wasser	+ Pyridin	g KCl	Mol. KCl
100	0	23,79 bis 23,79	0,3189 bis 0,3189
90	10	19,72 „ 19,80	0,2643 „ 0,2654
80	20	16,42 „ 16,32	0,2201 „ 0,2188
70	30	13,16 „ 13,22	0,1764 „ 0,1772
60	40	10,40 „ 9,70	0,1394 „ 0,1300
50	50	6,30 „ 6,38	0,0845 „ 0,0855
40	60	3,30 „ 3,37	0,0442 „ 0,0452
30	70	1,30 „ 1,19	0,0174 „ 0,0160
20	80	0,21 „ 0,27	0,0028 „ 0,0036
10	90	0,04 „ 0,038	0,0005 „ 0,0005
0	100	— —	— —

In wasserfreiem Pyridin ist KCl nicht merklich l. Die Löslichkeit steigt mit dem Wassergehalt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 267—68. 29/2. 1908. [1/12. 1907.] Montevideo u. Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Paul Lebeau u. Robert Bossuet, *Über das Magnesiumsilicid.* Bei der direkten Einw. von Mg auf Si bildet sich nur ein einziges Silicid von bestimmter Zus. Dieses *Silicid* entspricht der Formel $SiMg_2$, es krystallisiert im überschüssigen Mg und läßt sich von demselben dadurch leicht trennen, das man das freie Mg in eine Organomagnesiumverb. verwandelt. Das Silicid bildet glänzende, den Siliciumkrystallen ähnliche Oktaeder von schieferblauer Farbe, die in dünner Schicht mit rotbrauner Farbe durchsichtig sind. W. wird durch das Silicid langsam unter Entw. von reinem H zers. HCl greift das Silicid selbst in der Kälte energisch unter B. von H u. selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffen an. Beim Erhitzen im Vakuum

oder in einem H-Strom wird das Silicid bei 1100—1200° vollständig in Mg und Si gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 282—84. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Müller, *Über die Herstellung von Metalloxydhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele.* Das von Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2857; C. **1906**. II. 1387; Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 316; C. **1907**. I. 698) angewandte Verf. zur Herst. von Hydrosolen ist einer allgemeineren Anwendung zur Herst. von Metalloxydhydrosolen fähig. Die Metalloxydhydrate, durch NH_3 in geringem Überschuß ausgefällt u. rasch u. sorgfältig ausgewaschen, werden in W. suspendiert u. aus einer Bürette in kleinen Anteilen Salz-, bezw. Säurelsgg. unter jedesmaligem, lebhaftem (10—15 Minuten) Kochen hinzugegeben, bis das Hydroxyd sich völlig zu homogenem Hydrosol zerteilt hat.

Das *Hydrosol des Aluminiumoxyds* ließ sich leicht aus frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (0,3—0,5 g Oxyd auf 100 ccm W.) durch HCl-, $FeCl_3$-, Thoriumnitrat-, Chromnitratlsg. darstellen; ebenso das *des Thoriumoxyds* durch HCl-, $FeCl_3$-, $AlCl_3$-, Uranylnitratlsg. (dunkelrotgelbes Sol); das *des Yttriumoxyds* (erbiumhaltig) durch HCl-, $AlCl_3$-, $FeCl_3$-Lsg. (dunkelgelb); das *des Kobaltoxyds* durch HCl (gelbgrün), das *des Eisenoxyds* aus Eisenchlorid durch nicht überschüssige KOH, aus frischem, mit möglichst wenig NH_3 und möglichst kurzem Sieden gefälltem Hydroxyd durch HCl.

Diese kolloidalen Lsgg. sind mehr oder weniger opalisierend und, mit Ausnahme des Kobaltoxydhydrosols, lange haltbar; die Kolloidteilchen wandern zur Kathode, tragen also positive Ladung, werden beim Schütteln mit Bzn. an der Trennungsfläche der fl. Schichten niedergeschlagen (cf. WINKELBLECH, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1953; C. **1907**. I. 4), werden durch mehrwertige SS. u. deren Salze gefällt; die normalen Ionenrkk. bleiben aus. Ferrocyankalium flockt die mit $FeCl_3$ erhaltenen Hydrosole von Aluminium- und Thoriumoxyd aus, das mit NaOH aus $FeCl_3$ erhaltene Hydrosol nicht. Die kolloiden Lsgg. geben beim Eintrocknen reversible, den organischen Kolloiden ähnliche Gele („hydrophyle Sole" nach PERRIN, Journ. de Chim. physique **3**. 50; C. **1905**. I. 984, „Emulsionskolloide" nach WOLFGANG OSTWALD [Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 291; C. **1907**. II. 120]).

Zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Elektrolytmengen, welche die Überführung in das Sol bewirken, bestehen nicht; die Vorgeschichte und das Alter (cf. BEMMELEN) spielen dabei eine große Rolle. Die Entstehungsweise der in der Literatur als „basische Salze" beschriebenen festen amorphen Stoffe entspricht vielfach dem vom Vf. gegebenen Weg zur Herst. kolloider Metalloxyde. Weder diese basischen Salze, noch die „kondensierten Oxyde" von WYROUBOFF u. VERNEUIL sind als bestimmte chemische Verbb. anzusehen. Die von SZILARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 1145; C. **1907**. I. 612) aus Thoriumhydroxyd mit Urannitrit erhaltene *„kolloide Verbindung des Thoriums mit Uran"* ist nach Vf. keine Verb., sondern kolloides Thoriumoxyd, dem entsprechend der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung des Uranylnitrats kolloides Uranoxydul beigemengt ist. Ähnliches gilt für die Verss. von ORLOW (S. 6). Gegenüber ROSENHEIM und FRANK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 803; C. **1907**. I. 1020) betont Vf., daß sich seine Ausführungen über die *basischen Zirkoniumsalze* auf die amorphen und gummiartigen Nitrate von PAYKULL u. HERMANN bezogen; es liegt auch jetzt noch kein Grund vor, diese Prodd. der hydrolytischen Spaltung als definierte, krystalloide Verbb. anzusehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 311—22. 4/3. [14/1.] Fürstenwalde.) GROSCHUFF.

P. Pascal, *Über eine neue Reihe von ammoniakalischen Ferrisalzen, in denen das Eisen maskiert ist.* (Vergl. S. 1254.) Gibt man zu einer auf 10° abgekühlten

Ferripyrophosphatlsg., erhalten durch Mischen einer 15%ig. Natriumpyrophosphatlsg. mit $FeCl_3$, Ammoniak von 29° Bé., so färbt sich die Fl. rot, u. es erscheinen: 1. ein krystallinischer Nd. in einer Menge von etwa $^1/_3$ des angewandten Pyrophosphats, 2. an der Trennungszone der beiden Fll. rote Klümpchen, überschichtet von hellgelben Klümpchen, 3. in der oberen Schicht ein Haufwerk langer Nadeln. Die letzteren sind stark ammoniakhaltig und leicht dissoziierbar. — Der krystallinische Nd. besteht, wenn die untere Schicht der Fl. von Anfang an viel NH_3 enthält, aus orangegelben, kurzen, dicken Nadeln, welche Fe u. NH_3 im Verhältnis von Fe : 1,5 NH_3 enthalten und der Formel $n(P_2O_7Na_4 \cdot 10H_2O) + Fe_2(P_2O_7)_3Na_6 + 3NH_3 + pH_2O$ entsprechen; gefunden wurden für n die Werte 4, 2,5 und 18, für p die Werte 8, 15 u. 25. Bildet sich der Nd. dagegen in einem schwach alkal. Medium, so besteht er aus kleinen, gelben, rechtwinkligen Plättchen, welche das Fe u. NH_3 im Verhältnis von 1 : 1 enthalten u. der Formel $n(P_2O_7Na_4 \cdot 10H_2O) + Fe_2(P_2O_7)_3Na_6 + 2NH_3 + pH_2O$ entsprechen; gefunden wurden für n die Werte 18 und 9, für p die Werte 50 und 60.

Die roten Klümpchen zerfließen an der Luft zu einer tief violettroten Fl., die W. und NH_3 verliert; in einer schwach ammoniakalischen Atmosphäre getrocknet, entsprechen sie der Formel: $Fe_4(P_2O_7)_3 + 2Na_4P_2O_7 + 4NH_3 + 68H_2O$. In der roten, gegen Phenolphthalein alkal. reagierenden wss. Lsg. dieses Körpers erzeugen Ag-Salze einen rostfarbenen Nd., während von Ferrisalzreagenzien nur Schwefelammon reagiert. Bleibt das Salz längere Zeit an trockener Luft liegen, so verwandelt es sich in ein ziegelrotes, in W. l. Pulver von der Zus.: $5[Fe_4(P_2O_7)_3 + 2Na_4P_2O_7] + 4NH_3 + 160H_2O$. — Im Anschluß hieran studierte Vf. die rote Lsg. des Ferripyrophosphats in NH_3. Beim langsamen Verdunsten der Lsg. erhält man einen aus 2 Schichten bestehenden Nd.; die untere ist gelb, die obere rot. Die untere Hälfte der gelben Schicht enthält ein ammoniakalisches, leicht zers. Salz, während der Rest ein beständiges Salz von der Zus. $Fe_4(P_2O_7)_3 + 8NH_3 + 32H_2O$ liefert; das in W. mit neutraler Rk. l. Salz gibt mit den Ferrisalzreagenzien keine Rk., mit Ag-Salzen einen blaßgelben Nd.

Nach Ansicht des Vfs. sind diese ammoniakalischen Ferrisalze mit den Kobaltaminen vergleichbar, und zwar wären die Reihen $[Fe_4(NH_3)_{24-4p}(P_2O_7)_p](P_2O_7)_{3-p}$ u. $[Fe_4(NH_3)_{12-4q}(P_2O_7)_{3+q}]R_{4q}$ denkbar. Von der zweiten Reihe hat Vf. bereits Ferripyrophosphate dargestellt, in denen $q = 3$ ist; auch die oben beschriebenen roten Klümpchen gehören dieser Reihe, $q = 2$, an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 279—82. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Henry R. Ellis und **W. Henry Collier**, *Die Oxydation von Ferrohydroxyd durch Cuprihydroxyd in Gegenwart von Ammoniak.* (Vgl. S. 1150.) Nach F. HERMANN (Chem. Ind. **30**. 152; C. **1907**. I. 1394) ist das Nichterscheinen der Blaufärbung, wenn NH_4OH zur Lsg. von $FeSO_4$ u. $CuSO_4$ gegeben wird, der Reduktion zu Cuprosalz und Oxydation des Eisensalzes zuzuschreiben, und da Ferrihydroxyd in verd. H_2SO_4 unl. wäre, der Nd. sich aber in k., verd. H_2SO_4 löst, so wäre das ursprüngliche Ferrosulfat regeneriert. Die Verss. der Vff. zeigen jedoch, daß *Ferrihydroxyd* in k., verd. H_2SO_4 l. ist, und daß das Ferrisalz als solches bleibt u. nicht reduziert wird. Ferrihydroxyd löst sich nur dann schwer in verd. H_2SO_4, wenn es teilweise dehydratisiert ist, was aber bei der angegebenen Rk. kaum der Fall sein dürfte. Das Ausbleiben der Blaufärbung ist (vgl. S. 1150) darauf zurückzuführen, daß Ferrosulfat die Cu-Lsg. zu Cuproverbb. reduziert; das gesamte Eisen kann durch $CuSO_4$ und NH_3 in kurzer Zeit oxydiert werden; Cu bleibt gel. als Cuproverb., Ferro- und Ferrihydroxyd lösen sich, ohne daß Ferrisulfat reduziert würde. Die Rk. zwischen Eisen- und Cuprilsgg. in Ggw. von NH_4OH ist verschieden von der Rk. in saurer Lsg., worin Cupri- und Cuprosalze Ferriverbb. bei längerem

Kochen reduzieren. (Chem. News **97**. 121—22. 13/3. Chem. Lab. Polytechn. Regent Street London.) BLOCH.

R. Luther u. **F. Pokorný**, *Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde. I.* Für eine photochemische Unters. über Silberoxyd u. -superoxyd wünschten Vff. Zus. und Natur der verschiedenen Oxyde des Ag zu kennen. Platinierte Pt-Elektroden wurden hierzu im Cyankaliumbade galvanisch versilbert und zur Best. der Ag-Menge nach dem FARADAYschen Gesetz das niedergeschlagene Ag in verd. HCl anodisch chloriert und dann reduziert. Ähnlich konnte die Zus. der Oxyde des Ag durch anodische Oxydation, bezw. Reduktion in (n.) Natronlauge mit konstanter Stromstärke ermittelt werden durch Messung der bis zum Eintritt eines plötzlichen Potentialanstiegs verbrauchten Elektrizitätsmenge, da die Anodenspannung nahezu unverändert bleibt, solange ein u. derselbe Anodenvorgang stattfindet. Bei der anodischen Oxydation des Ag entsteht quantitativ zunächst *Silberoxyd*, Ag_2O, dann Silbersuperoxyd, AgO. Letzteres läßt sich in alkal. Lsg. nicht weiter oxydieren. Das WÖHLERsche *Silberperoxyd* ist im wesentlichen identisch mit den MULDERschen *„Peroxydsalzen"*. Es entsteht in saurer Lsg. anodisch aus $Ag^{\cdot}$; Zus. wahrscheinlich Ag_2O_3. In alkal. Lsg. wird dieses Peroxyd kathodisch zunächst zu AgO reduziert und dieses über Ag_2O zu $Ag_{met.}$, in saurer Lsg. (0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4$) dagegen direkt zu $Ag^{\cdot}$. AgO u. Ag_2O_3 sind vermutlich Oxyde des 2-, resp. 3-wertigen Silbers.

Elektromotorische Kräfte (bezogen auf H_2 in derselben Lsg.) in Volt bei 25°: $Ag, AgO—H_2 = +1{,}172$; $AgO, Ag_2O—H_2 = +1{,}40$; $Ag_2O_3, AgO—H_2 = +1{,}57$; Pt, Ag_2O_3, Ag_2SO_4 ges., 0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4, H_2 = +1{,}74$ (berechnet $+1{,}70$); $+Hg, HgO$, n. NaOH, $H_2— = 0{,}962$; $+Hg, Hg_2SO_4$, 0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4, H_2— = 0{,}744$; $+Hg, Hg_2SO_4$, 0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4$, $^1/_2$ ges. KCl, n. KCl, HgCl, $Hg = 0{,}386$; $+Hg, HgSO_4$, 0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4$, ges. KCl, n. KCl, HgCl, $Hg = 0{,}394$; ferner bei 18°: $+Ag$, 0,1 $AgNO_3$, n. KNO_3, 0,5-n. $^1/_2 H_2SO_4$, Ag_2SO_4 ges., $Ag— = 0{,}046$. Der LEWISsche Wert (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 139; Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 465; C. **1906**. I. 1403; II. 97) der Knallgaskette muß von 1,217 auf 1,221 Volt erhöht werden. Die Ag, Ag_2O-Elektroden in NaOH geben bei längerem Stehen ein zeitliches Verh., welches B. von Ag_2O anzudeuten scheint. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 290—310. 4/3. [21/1.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

David Wilbur Horn, *Über einige Cuprammoniumsalze. V.* (Forts. s. Amer. Chem. Journ. **38**. 475; C. **1907**. II. 1964.) Vf. behandelt den Einfluß des Säureradikals auf die Zusammensetzung und Beständigkeit der Cuprammoniumsalze. Die letztere kann aus dem Partialdruck des NH_3 über dem festen, wasserfreien Komplexsalze bestimmt werden. Zu seiner Messung wurde das wasserfreie Cu-Salz mit fl. NH_3 behandelt u. nach der vom Vf. früher beschriebenen Weise der Dampfdruckwert bestimmt (Amer. Chem. Journ. **37**. 619; C. **1907**. II. 503). Zur Unters. gelangten Sulfat, Oxalat, Succinat, Chlorid, Bromid, Jodid, Acetat, Rhodanid, Acetojodid u. -bromid ($CuBr \cdot C_2H_3O_2$), Dithionat, o-Phthalat, Carbonat, Nitrat. Die maxmale Anzahl n der zwischen $-30°$ und $+9°$ gebundenen NH_3-Molekeln wird durch folgende Tabelle gegeben:

CuJ_2, $CuBr_2$, $CuCl_2$	$n = 6$	
$Cu(NO_3)_2$	$n = 5^3/_4$	
$CuSO_4$, $Cu(COO)_2C_2H_4$, $Cu(COO)_2$, $Cu(SCN)_2$	$n = 5$	
CuS_2O_6	$n = 4^1/_2$	
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	$n = 4$	

Säuren von gleicher Stärke binden also in maximo etwa gleichviele NH_3-Molekeln. Salze mit gleichviel NH_3-Molekeln haben nicht immer die gleiche Farbe, sondern die Natur des Säureradikals ist von Einfluß, ebenso aber auch die Anzahl der NH_3-Molekeln. Schließlich gibt es jedoch völlig gleich zusammengesetzte Salze, die verschieden gefärbt sind. In fl. NH_3 ist das Sulfat, Oxalat, Succinat, Dithionat, Carbonat und Chlorid unlöslich, o-Phthalat u. Acetat wenig, Bromid, Acetobromid und -jodid (letztere unter Zers.) mäßig und Nitrat, Jodid und Rhodanid ll. (Amer. Chem. Journ. **39**. 184—226. Februar.) SACKUR.

H. **Copaux**, *Die Darstellung der Silicowolframsäuren.* 1. Darstellung der gewöhnlichen Silicowolframsäure, $SiO_2 \cdot 12WoO_3 \cdot 2H_2O + 31$ aq. Man gelangt zu dieser Säure auf 3 verschiedenen Wegen: 1. durch Auflösen von gelatinöser SiO_2 in einer sd. salpetersauren Lsg. von Natriumwolframat, — 2. durch Löslichmachung von Wolframsäurehydrat mittels Na-Silicat im Rohr bei 150°, — 3. durch Behandlung von Natriumwolframat mit Na-Silicat in sd. essigsaurer Lsg. — 1. Man fällt aus einer schwach verd. Na-Silicatlsg. des Handels gelatinöse SiO_2 durch konz. HNO_3 aus, bis die Fl. Lackmuspapier rötet. Andererseits löst man neutrales, krystallisiertes Natriumwolframat in der fünffachen Menge W., säuert die Lsg. vorsichtig in der Kälte mit HNO_3 an, bis der anfangs gebildete Nd. sich nur noch langsam wieder löst, trägt in die Fl. die in der Mutterlauge verrührte SiO_2 ein u. bringt das Ganze auf das Wasserbad. In dem Maße, wie die Temperatur steigt, wird durch eine Kondensation der Wolframsäure Alkali in Freiheit gesetzt, welches man jeweils durch HNO_3 wieder entfernt, bis nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden eine Probe der Fl. durch HCl nicht mehr gefällt wird. Man filtriert alsdann, läßt das schwach salpetersaure Filtrat erkalten u. versetzt es mit Ä. und 33%ig. H_2SO_4, bis es sich beim Rühren trübt u. in 3 Schichten scheidet; die untere Schicht, eine Molekularverb. von Ä. u. Silicowolframsäure, wird nach beendigter Klärung durch W. in ihre Komponenten zerlegt. Die so gewonnene Silicowolframsäure enthält als Verunreinigung Spuren von H_2SO_4 und eine gewisse Menge Wolframkieselsäure. — 2. Das folgende Verf. gestattet nur ein Arbeiten mit relativ geringen Mengen und ist etwas langwierig, liefert aber ein reines Prod. Man bestimmt im käuflichen Na-Silicat den SiO_2- u. Na_2O-Gehalt und versetzt es mit einer der Formel $SiO_2 \cdot 2Na_2O$ entsprechenden Menge titrierter Natronlauge. Andererseits mischt man 20 g Wolframsäurehydrat von bekanntem WoO_3-Gehalt mit so viel des obigen Na-Silicats, daß eine M. von der Zus. $SiO_2 \cdot 2Na_2O \cdot 12WoO_3$ erhalten wird, erhitzt das Ganze mit W., dessen Menge der angewandten WoO_3-Menge oder dem Doppelten hiervon entspricht, 20 Stunden im Rohr auf 150—170° und filtriert. Das Filtrat liefert bei der Konzentration direkt das Na-Salz der Silicowolframsäure. — 3. Das folgende Verf. ist das einfachste. Man löst neutrales, krystallinisches Natriumwolframat in W., versetzt die Lsg. mit einem geringen Überschuß an SiO_2, verd. das Ganze so weit, daß das Gewicht der Fl. etwa dem 8fachen Gewicht der angewandten WoO_3 entspricht, säuert mit Essigsäure kräftig an und erhitzt auf freier Flamme zum Kochen. Sobald nach einigen Augenblicken die Fl. durch HCl nicht mehr gefällt wird, läßt man erkalten und behandelt sie nach 1. mit Ä. und H_2SO_4. Das nach diesem Verf. erhaltene Prod. enthält etwa 20% Wolframkieselsäure, von der es durch fraktionierte Krystallisation der K-Salze getrennt wird. Man ermittelt in einem bekannten Volumen der Lsg. des Rohprod. den Gehalt an $SiO_2 \cdot 12WoO_3$ durch Glühen des Rückstandes, setzt auf 2844 Teile des letzteren eine wss. Lsg. von 276 Tln. K_2CO_3 hinzu und konz. die Fl. auf dem Wasserbade. Zuerst scheiden sich feine, hexagonale Prismen des Silicowolframats, $SiO_2 \cdot 12WoO_3 \cdot 2K_2O \cdot 18H_2O$, ab, die man abfiltriert, sobald die leichter l. orthorhombischen Krystalle des Wolframsilicats, $12WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2K_2O \cdot 9H_2O$, zu erscheinen beginnen.

II. Darst. der Wolframkieselsäure, $12WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ + 22 aq. Man löst neutrales Natriumwolframat in der 7—8fachen Menge k. W., läßt tropfenweise 20%ig. H_2SO_4 zufließen, bis Lackmus schwach sauer reagiert, setzt die berechnete Menge mit einigen ccm W. verd. und mit H_2SO_4 schwach angesäuerten Natriumsilicats hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, wobei man die in der Hitze verschwindende Acidität durch H_2SO_4 jeweils wieder herstellt. Sobald eine Probe auf Zusatz von H_2SO_4 und Ä. ölige Tröpfchen abscheidet, läßt man erkalten und schüttelt aus. Das Rohprod. enthält eine gewisse Menge Silicowolframsäure; eine Trennung ist möglich auf Grund der Beobachtung, daß das Kaliumsilicowolframat in 3 Teilen k. W. l. ist und seine vollkommen farblosen, hexagonalen, sehr feinen Krystalle an der Luft rasch verwittern, während das Kaliumwolframsilicat im gleichen Gewicht W. l. ist, und gelbliche, orthorhombische, luftbeständige, voluminöse Krystalle bildet. Man läßt das Krystallgemisch bei ca. 40° an der Luft liegen, bis Verwitterung eingetreten ist, und siebt das leicht zerfallende, verwitterte Silicowolframat ab. Das K-Salz der Wolframkieselsäure, $12WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2K_2O \cdot 9H_2O$, und dasjenige der Silicowolframsäure, $SiO_2 \cdot 12WoO_3 \cdot 2K_2O \cdot 18H_2O$, unterscheiden sich nur durch Krystallform und Wassergehalt, sie besitzen das gleiche elektrische Leitvermögen, sind unl. in Ä. und Bzl., wl. in A., leichter in Holzgeist, ll. in W. und Aceton und reagieren in gleicher Intensität mit den Alkaloiden. Im Gegensatz zu den Angaben von MARIGNAC geht das Kaliumwolframsilicat beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 150° allmählich in das isomere Kaliumsilicowolframat über. Die aus ihrem K-Salz durch H_2SO_4 und Ä. in Freiheit gesetzte Wolframkieselsäure krystalliert aus W. langsam in großen, triklinen Prismen. Beim Erhitzen der wss. Lsg. dieser S. im Rohr auf 150° isomerisiert sie sich noch rascher, als ihr K-Salz; die gleiche Umwandlung scheint übrigens auch bei der trocknen, krystallisierten S. mit der Zeit einzutreten.

III. Darst. der Silicodeciwolframsäure, $SiO_2 \cdot 10WoO_3 \cdot 4H_2O$ + 3 aq. Das Verf. beruht auf der Umwandlung der Silicowolframsäure durch sd. NH_3 in saures Ammoniumwolframat und Ammoniumsilicodeciwolframat. Man kocht die Silicowolframsäure mit überschüssiger wss. Ammoniakflüssigkeit, bis die anfangs ausgefallene SiO_2 sich mit abnehmendem NH_3-Überschuß nahezu wieder gelöst hat, filtriert die Fl., die noch stark ammoniakalisch sein muß, und läßt sie erkalten. Es scheiden sich langsam die orthorhombischen Prismen des Ammoniumsalzes $SiO_2 \cdot 10WoO_3 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 8H_2O$ ab, deren Reinheit man u. Mk. kontrollieren muß. Das Salz ist wl. in k. W. und zers. sich mit sd. W. bei Abwesenheit von NH_3. Die durch Ä. und H_2SO_4 aus dem Ammoniumsalz in Freiheit gesetzte Silicodeciwolframsäure scheidet sich aus ihrer wss. Lsg. als durchsichtiges, amorphes, rissiges Glas ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 101—9. 5/2.) DÜSTERBEHN.

C. Marie, *Über die Oxydierbarkeit des Platins.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 117; C. **1907**. II. 1395) geäußerte Ansicht von der leichten Oxydierbarkeit des Platins findet Vf. durch neue Verss. bestätigt. So tritt bei Berührung von Pt mit alkal. Permanganatlsg. (24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur), mit Persulfat, Bichromat, Chlorat, Permanganat in saurer Lsg., Ferricyanid in alkal. Lsg. Oxydation des Pt ein. Ferrichlorid, H_2O_2 sind ohne Wrkg. Konz. HNO_3 wirkt stark. Das erhältliche Oxyd (PtO_2?) ist, wie das früher elektrolytisch erhaltene, in h., konz. HCl l. Es wird bei Dunkelrotglut dissoziiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 475—77. [2/3.*].) LÖB.

E. Rudolfi, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten.* (Cf. GUERTLER S. 712.) LE CHATELIER hat bereits auf den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der Legierungen u. Konstitution hingewiesen.

Besteht die Legierung aus einem Konglomerat von Krystallen der Komponenten, so kann man das Leitvermögen nach der Mischungsregel berechnen; das ist nicht möglich, wenn die Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden. Dann werden die Gesetze von MATTHIESSEN u. BARUS durchgesprochen. Besitzen die beiden zu legierenden Metalle annähernd gleiche elektrische Leitfähigkeit, so ist die BARUSsche Formel der MATTHIESSENschen vorzuziehen. Bei verschiedenen Leitvermögen der Komponenten ist die BARUSsche Formel besser, wenn der Prozentgehalt an Zusatz gering ist, sonst die MATTHIESSENsche. Allgemein gültig ist aber keine der beiden Formeln, wohl aber die von LIEBENOW aufgestellte. (Ztschr. f. Elektrochem. 4. 201. 217). LIEBENOW ging von der Ansicht aus, daß Thermokräfte den Widerstand der Legierungen erhöhten, und teilte den Widerstand in zwei Teile, den nach der Mischungsregel aus den Komponenten berechneten u. den Zusatzwiderstand, die alle ihre eigenen Temperaturkoeffizienten haben:

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0(1 + \beta t).$$

Die Formel von MATTHIESSEN setzt voraus, daß $\beta = 0$ ist. (Physikal. Ztschr. 9. 198—201. 15/3. [27/1.] Göttingen. Inst. für phys. Ch. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

A. Mailhe, *Molekulare Spaltungen mittels fein zerteilter Metalle.* Über die vorliegende Abhandlung ist im wesentlichen bereits a. a. O. im C. berichtet worden. Erwähnt sei noch folgendes. *Phenyläthylalkohol* zerfällt beim Überleiten über fein verteiltes Cu bei 300° glatt in H u. *Phenyläthanal.* — *Essigsäure* wird durch fein verteiltes Cu bei 400° in Methan u. CO_2 gespalten; gleichzeitig bildet sich in einer Nebenrk.: $2CH_3COOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O$, etwas Aceton. Ähnliche Rkk. treten bei Propionsäure u. Buttersäure auf. Fein verteiltes Ni ruft mit Essigsäure bei 300° nur die erstere Umwandlung hervor, wobei das intermediär entstehende Aceton zu CO zers. und letzteres sofort weiter in CO_2 u. freien Kohlenstoff verwandelt wird. Zink und Cadmium bilden mit den *Fettsäuren* Spuren von Aldehyden mit gleichhohem Kohlenstoffgehalt und gleichzeitig größere Mengen von symm. Ketonen, mit Essigsäure z. B. bei 300° Acetaldehyd u. Aceton, mit *Propionsäure* Propionaldehyd und Diäthylketon. — Wird ein Gemisch von *Acetylen* u. H bei einer unterhalb 180° liegenden Temperatur über fein verteiltes Co oder Fe geleitet, so entsteht ein dem *kanadischen Petroleum* völlig gleichendes Prod., welches bedeutend mehr aromatische und Äthylenkohlenwasserstoffe enthält, als das in Ggw. von Ni unter sonst gleichen Bedingungen gewonnene *pennsylvanische Petroleum*, u. einen angenehmeren Geruch u. eine dunklere Farbe besitzt als dieses. (Chem.-Ztg. 32. 229—30. 4/3. 244—45. 7/3. Toulouse.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault, *Darstellung der Äthylenkohlenwasserstoffe.* In der Absicht, das Verf. von SABATIER und SENDERENS zur Darst. der Aldehyde durch Verwendung einer vertikalen, mit katalysierendem Kupfer beschickten Röhre zu verbessern (s. folg. Ref.), imprägnierte Vf. zunächst Bimsstein mit Kupfernitrat und reduzierte letzteres im H-Strom bei 300°, erhielt aber bei der Katalyse von Amylalkohol bei 300° neben dem erwarteten Aldehyd eine gewisse Menge von Amylen u. W. Vermutend, daß diese Wasserabspaltung auf die Porosität des Bimssteins zurückzuführen sei, ersetzte Vf. letzteren durch Kugeln aus Ton und Kupferoxyd, die anfangs an der Luft, dann im Trockenschrank getrocknet u. darauf im H-Strom bei 300° reduziert wurden. Jetzt lieferte die Katalyse des Amylalkohols bei 300° nur Amylen.

Hieraus folgerte Vf., daß reiner *Ton* ein energischer Katalysator sein würde, eine Annahme, die durch den Vers. ihre Bestätigung fand. Zur Darst. der Äthylenkohlenwasserstoffe benutzt man den im folg. Ref. beschriebenen App., indem man den Katalyseur mit Tonkugeln von 1 ccm füllt, dieselben im Luftstrom bei 300° trocknet und sodann die Alkoholdämpfe bei 300° einleitet. Ein Katalyseur von mindestens 1 m Länge zers. pro Tag über 1 kg A. *Amylalkohol* wird unter diesen Bedingungen in derselben Weise umgelagert, wie unter dem Einfluß von $ZnCl_2$. — Inzwischen hat auch IPATIEW den Ton zur Katalyse der Alkohole mit sehr gutem Erfolg benutzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 117—19. 5/2.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault, *Über die Umwandlung der primären Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff.* Das bekannte Verf. von SABATIER und SENDERENS zur Darst. von Aldehyden aus den korrespondierenden Alkoholen mit Hilfe von fein verteiltem Cu hat Vf. dadurch wesentlich verbessert, daß er den horizontalen Katalyseur durch einen elektrisch geheizten, vertikalen ersetzte. Der Katalyseur besteht aus einer gläsernen oder kupfernen Röhre von 25—30 mm Durchmesser u. wechselnder Länge, deren eines auf 10 mm ausgezogenes Ende durch den Stopfen eines Kolbens hindurchgeht, in welchem die Alkoholdämpfe erzeugt werden. Zum Zweck des Erhitzens auf elektrischem Wege ist die Röhre — wenn sie aus Cu besteht, unter vorheriger Isolierung durch Asbestpapier — mit einer Spirale aus Nickelband umwickelt. In den Katalyseur bringt man 15 cm lange, 10—15 mm weite Röhrchen aus Kupferdrahtnetz, die mit gut ausgewaschenem, noch feuchtem $Cu(OH)_2$ gefüllt sind und in einem H-Strom bei steigender Temperatur zunächst getrocknet u. dann bei 300° reduziert werden. Die Reduktion hat langsam vor sich zu gehen, z. B. bei einem 80 cm langen Katalyseur in 8 Stunden.

Die sich im Kolben bildenden Alkoholdämpfe steigen direkt in den Katalyseur u. treten von dort aus, nachdem sie zum Teil in Aldehyd verwandelt worden sind, in eine Rektifizierkolonne über, deren Länge von der Flüchtigkeit des darzustellenden Aldehyds abhängt. Die Operation ist so zu leiten, daß die flüchtigsten Bestandteile in das Sammelgefäß, die übrigen zurück in den Entwicklungskolben (nicht in den Katalyseur) fließen. Eine Figur im Text erläutert die Anordnung des App. Durch die anfangs lebhafte H-Entw. wird ein Teil des A. mit in das Sammelgefäß hinübergerissen; eine zweite Destillation mit Hilfe der Kolonne liefert dann reinen, trocknen Aldehyd. Mit einem Katalyseur von 1 m Länge lassen sich pro Tag 500 g Aldehyd darstellen. — Gesättigte Alkohole mit einem Kp. über 200° liefern ebenfalls den entsprechenden Aldehyd in guter Ausbeute, wenn man sie dem gleichen Verf. unter vermindertem Druck unterwirft und den Katalyseur nur auf 200—250° erhitzt.

Die *sekundären Alkohole* liefern nach diesem Verf. mit der gleichen Leichtigkeit die entsprechenden *Ketone*. Ebenso gehen die *Acyloine* in *α-Diketone*, die *β-hydroxylierten Ester* in die *β-Ketonsäureester* über. Die *ungesättigten Alkohole* liefern teils die entsprechenden *ungesättigten Aldehyde*, teils aber auch durch Einw. des gleichzeitig freiwerdenden H die gesättigten Aldehyde. *Geraniol* läßt sich auf diese Weise, wenn man unter vermindertem Druck bei 200° arbeitet, nahezu vollständig in ein Gemisch von a- und b-*Citral* verwandeln, dagegen liefert der *Undecylenalkohol*, erhalten durch Reduktion des Esters $CH_2:CH\cdot(CH_2)_8\cdot COOC_2H_5$ mittels Na und A., lediglich den gesättigten *Undecylaldehyd*; *Oxim*, Blättchen, F. 61°, ll. in den neutralen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 119—24. 5/2.) DÜSTERBEHN.

A. Doroszewski u. S. Dworzanczyk, *Über die Brechungskoeffizienten der Gemische von Äthylalkohol mit Wasser.* Anbetracht des Fehlens genauer Zahlendaten über die Brechungskoeffizienten der Alkohol-Wassergemische hatten Vff. zahlreiche

Beststs. dieser Konstanten sowohl mit dem Universalrefraktometer von PULFRICH, wie auch mit dem Tauchrefraktometer von ZEISS ausgeführt. Die Beststs. mit dem

% Alkohol	$n_D^{17,5}$	n_D^{20}	n_D^{22}	n_D^{24}	$\frac{dn}{dt}$
0	1,333 20	1,332 97	1,332 78	1,332 59	—
2	1,334 43	1,334 18	1,333 98	1,333 78	10,0
4	1,335 75	1,335 49	1,335 28	1,335 08	10,3
6	1,337 10	1,336 83	1,336 62	1,336 41	10,6
8	1,338 49	1,338 21	1,337 99	1,337 77	11,1
10	1,339 92	1,339 62	1,339 38	1,339 14	12,0
12	1,341 39	1,341 06	1,340 79	1,340 53	13,2
14	1,342 88	1,342 52	1,342 23	1,341 94	14,5
16	1,344 39	1,344 00	1,343 70	1,343 39	15,4
18	1,345 90	1,345 48	1,345 18	1,344 84	16,3
20	1,347 39	1,346 95	1,346 60	1,346 24	17,7
22	1,348 85	1,348 36	1,347 97	1,347 58	19,5
24	1,350 29	1,349 75	1,349 32	1,348 89	21,5
26	1,351 68	1,351 10	1,350 63	1,350 16	23,4
28	1,352 97	1,352 34	1,351 84	1,351 34	25,7
30	1,354 15	1,353 49	1,352 95	1,352 42	26,6
32	1,355 23	1,354 53	1,353 97	1,353 41	28,0
34	1,356 21	1,355 48	1,354 90	1,354 32	29,1
36	1,357 14	1,356 39	1,355 79	1,355 19	30,0
38	1,358 00	1,357 24	1,356 64	1,356 03	30,3
40	1,358 77	1,357 99	1,357 38	1,356 76	30,9
42	1,359 49	1,358 70	1,358 07	1,357 44	31,5
44	1,360 21	1,359 40	1,358 75	1,358 10	32,5
46	1,360 88	1,360 04	1,359 37	1,358 70	33,5
48	1,361 49	1,360 63	1,359 94	1,359 26	34,3
50	1,362 04	1,361 17	1,360 47	1,359 77	34,9
52	1,362 55	1,361 66	1,360 95	1,360 24	35,5
54	1 363 01	1,362 12	1,361 40	1,360 68	35,9
56	1,363 44	1,362 53	1,361 81	1,361 08	36,3
58	1,363 84	1,362 93	1,362 20	1,361 47	36,5
60	1,364 20	1,363 28	1,362 55	1,361 81	36,8
62	1,364 53	1,363 60	1,362 86	1,362 11	37,2
64	1,364 82	1,363 89	1,363 14	1,362 38	37,5
66	1,365 09	1,364 14	1,363 38	1,362 62	38,0
68	1,365 32	1,364 36	1,363 59	1,362 81	38,6
70	1,365 53	1,364 55	1,363 77	1,362 98	39,2
72	1,365 68	1,364 69	1,363 90	1,363 11	39,7
74	1,365 79	1,364 79	1,364 00	1,363 20	39,8
76	1,365 84	1,364 85	1,364 06	1,363 26	39,8
78	1,365 87	1,364 88	1,364 09	1,363 29	39,8
80	1,365 88	1,364 89	1,364 10	1,363 30	39,8
82	1,365 85	1,364 88	1,364 06	1,363 26	39,9
84	1,365 78	1,364 77	1,363 97	1,363 17	40,1
86	1,365 65	1,364 64	1,363 83	1,363 02	40,5
88	1,365 47	1,364 45	1,363 63	1,362 82	40,7
90	1,365 21	1,364 19	1,363 37	1,362 55	40,9
92	1,364 84	1,363 82	1,363 00	1,362 19	40,8
94	1,364 38	1,363 36	1,362 55	1,361 74	40,6
96	1,363 80	1,362 79	1,361 98	1,361 17	40,5
98	1,363 08	1,362 07	1,361 26	1,360 45	40,5
100	1,362 30	1,361 29	1,360 48	1,359 67	40,5

Universalrefraktometer wurden bei 10° u. 15° ausgeführt, erstreckten sich aber nur auf Gemische bis zu einem Alkoholgehalt von 50%. Dagegen die Beststs. mit dem

Tauchrefraktometer hatten das ganze Konzentrationsgebiet von reinem W. bis zu reinem A. umfaßt und wurden bei vier verschiedenen Temperaturen 17,5°, 20°, 22° und 24° ausgeführt. Durch graphische Interpolation dieser Experimentaldaten hatten dann Vff. die Brechungskoeffizienten der dazwischenliegen Gemische in Abstufungen von je 1% berechnet. Diese letzteren Zahlendaten, samt den entsprechenden Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{dt}$ gibt obige Tabelle im Auszuge wieder.

An dem direkt ermittelten Zahlenmaterial hatten Vff. noch die verschiedenen Ausdrücke für das spezifische Refraktionsvermögen geprüft und dabei gefunden, daß sich die GLADSTONsche Formel $\frac{n-1}{d}$ den Experimentaldaten am besten anschließt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 101—25. 13/3. [21/2.].) v. ZAWIDZKI.

A. Menozzi, *Untersuchungen in der Gruppe des Cholesterins.* IV. Mitteilung. Im Anschluß an frühere Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **12**. I. 126; C. **1903**. I. 918) hat Vf. das Cholesterin aus dem Gelbei dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das von Eiweiß getrennte Gelbei bei niederer Temperatur getrocknet, mit Ä. extrahiert, aus dem Rohfett das Cholesterin nach BÖMER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 38; C. **98**. I. 466) abgeschieden und zuerst aus A. und dann wiederholt aus A. und Ä. umkrystallisiert. Die Analyse ergab die Formel $C_{26}H_{43}OH$, die auch durch Molekulargewichtsbestst. in Bzl. bestätigt wurde. Aus A. u. Ä. krystallisiert die Verb. mit 1 Mol. H_2O entsprechend der Formel $C_{26}H_{43}OH,H_2O$, das bei 70—80°, langsam auch schon bei 25—30° abgespalten wird. F. 148,5°; $[\alpha]_D^{15} = -34{,}3°$ für die wasserhaltige Verb. Derivate des Cholesterins: *Formiat*, Blättchen (aus A.), F. 96°, $[\alpha]_D^{15} = -52{,}5°$ in Chlf.-Lsg. *Acetat*, F. 114°. *Benzoat*, dimetrische (ARTINI) Krystalle, F. 146°. a : c = 1 : 3,5931. Beobachtete Formen: {001} {111} {112} {113}. *Dibromderivat*, nach WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2249; C. **1906**. II. 415) bereitet, nadelförmige Prismen (aus A. und Ä.), F. 111°, $[\alpha]_D = -42{,}85°$. — Wie aus den angegebenen Daten des Cholesterins und seiner Derivate hervorgeht, entspricht das Cholesterin des Eies völlig dem der Galle, bezw. der Milch, so daß es sich ohne Zweifel um identische Prodd. handelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 91—94. 2/2. Mailand. Lab. f. Agrikulturchemie der Höheren Landw. Schule.) ROTH-Cöthen.

A. Menozzi und **A. Moreschi**, *Untersuchungen in der Cholesteringruppe. Bombicesterin. Ein neues Glied der Cholesteringruppe aus den Puppen des Seidenwurms (Bombyx mori).* V. Mitteilung. Das in den Seidenspinnerpuppen enthaltene cholesterinartige Prod. enthält anscheinend geringe Mengen eines wahren Cholesterins, aber besteht der Hauptsache nach aus einer, zwar dem Gallencholesterin ähnlichen, aber von ihr verschiedenen, vielleicht isomeren M., von den Vff. *Bombicesterin* genannt. Die Puppen wurden, bei niederer Temperatur getrocknet, mit Ä. extrahiert, das Rohfett, ein fluorescierendes Öl, zum Teil erstarrend, nach BÖMER behandelt, das Unverseifbare, etwa 10% vom Rohöl, mit Ä. extrahiert, wobei sich das in gewöhnlicher Weise abgeschiedene Cholesterin als ein Gemisch von mindestens 4 Substanzen erwies, von denen zwei KW-stoffe der Paraffinreihe (vgl. folgendes Ref.) sind, die eine das Bombicesterin darstellt, und die andere noch nicht in ihrer Natur aufgeklärt werden konnte. Zur Trennung dieser Substanzen wurde das Unverseifbare mit 70%ig. sd. A. behandelt, worin sich die Cholesterinverb. mehr als die anderen Bestandteile löst. Das *Bombicesterin*, $C_{26}H_{43}OH,H_2O$, F. 148°, $[\alpha]_D^{15} = -34°$, bildet anscheinend monokline, bezw. weniger wahrscheinlich trimetrische (ARTINI) Krystalle, während das *Gallencholesterin* triklin (vgl. MÜGGE, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 42) krystallisiert. Derivate des Bombiceste-

rins: *Formiat*, $C_{26}H_{43}OOCH$. B. aus dem Cholesterin beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure. Blättchen (aus A. + Ä.), F. 101°, $[\alpha]_D^{17,5} = -47°$. *Acetat*, $C_{26}H_{43}OOCH_3$, Blättchen, F. (nach vielen Krystallisationen) 129°, ll. in w., wl. in k. A., l. in Aceton und Essigester; $[\alpha]_D^{17,5} = -42,7°$. *Benzoat*, $C_{26}H_{43}OOC_6H_5$, dünne, monokline Blättchen, vom gewöhnlichen Cholesterinbenzoat verschieden (ARTINI), F. 146°, $[\alpha]_D^{20} = -14,63°$; bildet ebenfalls wie das andere Cholesterinbenzoat fl. Krystalle. *Salicylat*, bereitet nach GOLODETZ (S. 359), Krystalle (aus Ä. + Essigester), F. 179—180°. *Dibromprodukt*, nach WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2249; C. **1906**. II. 415) gewonnen, kleine Nadeln, F. 111°. *Dibromacetat*, nach WINDAUS und HAUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4378; C. **1907**. I. 329) gewonnen, F. 129°, bezw. auch aus dem weniger l. Teile, F. 114°. — In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß sie vor LEWKOWITSCH (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 659; **13**. 552; C. **1907**. I. 430; II. 106) bereits der Soc. Chim. di Milano (Annuario **1904**) von ihren Unterss., die zum Teil mit denen von LEWKOWITSCH im Widerspruch stehen, mitgeteilt haben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 95—99. 2/2. Mailand. Agrikulturchem. Lab. K. Höhere landw. Schule.) ROTH-Cöthen.

A. Menozzi und **A. Moreschi**, *Gegenwart von zwei Paraffinkohlenwasserstoffen in dem Unverseifbaren des Fettes der Puppen* (vgl. vorst. Ref.). Bei Behandlung des Unverseifbaren des Fettes der Seidenspinnerpuppen mit wss. A. auf dem Wasserbade scheiden sich ölige Tropfen ab, die sich am Boden des Gefäßes sammeln. Man dekantiert die alkoh. Lsg. von dem unl. Teile, wäscht mit wss. A. und erhält eine wachsartige M., etwa die Hälfte des ganzen Unl. Von dieser entspricht der weniger schmelzbare Teil, *Blättchen* (aus Ä.), F. 62,5°, Kp_{15}. 270°, der *Zus.* $C_{28}H_{58}$, Mol.-Gew. gef. 393, ber. 394. (KRAFFT [Chem.-Ztg. **1883**. 153] gibt für einen solchen *KW-stoff* F. 61,5° und Kp_{15}. 279° an.) Daneben finden sich geringere Mengen einer bei niederer Temperatur schm. *Verb.*, unl. in w. A., F. 41—42°, die offenbar ebenfalls einen gesättigten KW-stoff darstellt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 100—101. 2/2. Mailand. Agrikulturchem. Lab. der K. Höheren landw. Schule.) ROTH-Cöthen.

Letellier, *Über die reduzierenden Eigenschaften der Organometallverbindungen.* Läßt man C_2H_5MgBr auf Oxypivalinsäureäthylester, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, bei 0° in üblicher Weise einwirken, so erhält man neben einer ziemlich beträchtlichen Menge des *Glykols*, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, weiße Krystalle aus PAe., F. 19°, Kp_{21}. 136°, ein zweites Glykol in geringerer Menge, dem Vf. die Formel $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ zuerteilt u. das durch Reduktion des korrespondierenden Ketons unter dem Einfluß der Organometallverb. unter gleichzeitiger Entw. von Äthylen entstanden ist. Dieses letztere Glykol, weiße Krystalle aus absol. A., F. 59°, Kp_{21}. 119°, erhält man auch durch Kondensation von Bromisobuttersäureäthylester mit Propylaldehyd in Ggw. von Zn und Reduktion des resultierenden *Esters*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{16}. 98°, mittels Na u. A. — Erniedrigung der Reaktionstemperatur scheint die Reduktion zu begünstigen; bei 0° erhält man 35%, in Eis und Kochsalz 60% des Glykols C_9.

Das Glykol $C_9H_{20}O_2$ geht unter dem Einfluß von 20%ig. H_2SO_4 in den ungesättigten *Alkohol*, $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CH_3$, Kp_{21}. 86°, *Acetat*, Kp_{21}. 97 bis 98°, *Urethan*, F. 63°, zum geringen Teil in einen KW-stoff vom Kp. 119° über. Das sekundäre *Glykol*, $C_7H_{16}O_2$, verliert unter dem Einfluß von 20%ig. H_2SO_4 kein W.; *Acetat*, Kp_{21}. 116°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 343—45. [17/2.*].) DÜSTERBEHN.

Storp, *Über den Einfluß der Halogene auf das Lichtbrechungsvermögen von Fetten und Ölen.* Vorläufige Mitteilung. Durch die Aufnahme von Halogen wird das Lichtbrechungsvermögen eines Fettes vergrößert; die Zunahme der Refraktion ist abhängig von der Menge des aufgenommenen Halogens. (Apoth.-Ztg. **23**. 163. 22/2.) HEIDUSCHKA.

H. J. H. Fenton u. **H. A. Sisson**, *Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf einige aliphatische Säuren und der Nachweis der Ameisensäure.* Während Ameisensäure schon in verd., k., wss. Lsg. durch metallisches Mg zu Formaldehyd (Journ. Chem. Soc. London **91**. 687; C. **1907**. II. 42) reduziert wird, tritt eine analoge Reduktion bei *Essig-*, *Propion-* u. *Buttersäure* nur in konz. Lsg. bei erhöhter Temperatur ein. Oxalsäure wird in k., verd. Lsg. ebenfalls zu aldehydartigen Prodd., wahrscheinlich Glyoxylsäure, reduziert. Bei vielen anderen SS. wurden negative Resultate erzielt. Die B. von Formaldehyd beim Digerieren einer zu prüfenden wss. Lsg. mit metallischem Mg bei gewöhnlicher Temperatur kann als *Rk. auf Ameisensäure* angewendet werden, die dem direkten Nachweis gegenüber den Vorteil hat, daß die Rkk. auf Formaldehyd schärfer sind. Die Rk. der freien Ameisensäure ist empfindlicher als die ihrer Salze. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 385. 10/3. 1908. [25/11.* 1907.] CHRISTs und CLARE College.) FRANZ.

A. Faucon, *Über die Verdampfungswärme der Propionsäure.* Vf. bestimmt dieselbe nach der Methode von BERTHELOT zu $L = 90{,}43$ Cal. im Mittel. Führt man diesen Wert in die Formel von TROUTON, welche die molekulare Verdampfungswärme mit der absol. Siedetemperatur verbindet, ein, so erhält man:

$$\frac{90{,}43 \times 74}{273 + 140} = 16{,}20.$$

Daraus geht hervor, daß die Propionsäure, wie Essigsäure und Ameisensäure, als Gas bei ihren Siedetemperatur (140°) polymerisiert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 470—73. [2/3.*].) LÖB.

Lespieau und **Viguier**, *Über die γ-Oxytetrolsäure.* Trägt man 1 Mol. Propargylalkohol unter Vermeidung einer wesentlichen Temperatursteigerung in 2 Mol. C_3H_3MgBr ein u. zers. das Reaktionsprod. mit CO_2 u. HCl, so erhält man *γ-Oxytetrolsäure*, $CH_2OH \cdot C : C \cdot COOH$, Krystalle aus Bzl., F. 115—116° ohne Zers., ll. in W., A., Aceton, Eg., zl. in Ä., fast unl. in k. Bzl., Chlf. u. Lg., färbt verd. $FeCl_3$-Lsgg. nicht, im Gegensatz zu der von DUISBERG (LIEBIGs Ann. **213**. 160) dargestellten isomeren, ebenfalls Oxytetrolsäure genannten S. Addiert bei —10° im Dunkeln in Ggw. von Ä. 2 Atome Brom unter B. von *Dibrom-2,3-butenol-4-säure-1*, $CH_2OH \cdot CBr : CBr \cdot COOH$, F. 137—138°, l. in Ä. u. A., swl. in k. Bzl., neben einer geringen Menge des korrespondierenden *Lactons*, $\overline{CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot O}$, F. 91°, l. in A. u. Ä., ll. in k. Bzl. Diese Dibrombutenolsäure geht nur sehr schwer in das Lacton über, sie ist bei 150° noch völlig beständig und zers. sich bei 200° unter Verlust von CO_2 und HBr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 294—96. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Robert H. Clark, *Mechanismus der Acetessigester. Synthese I. Die Kondensation von Aceton mit Oxalessigester.* Vf. gibt einen Rückblick über die Anschauungen, welche über die Synthese ausgesprochen sind, u. verweist insbesondere darauf, daß schon CLAISEN die Gesetze der chemischen Kinetik und des chemischen Gleichgewichts für seine Theorien herangezogen hat. Von den beiden Rk.-Gruppen Oxalsäure und Essigsäureäthylester und andererseits *Oxalsäureäthylester-Aceton* bildet

letztere den Gegenstand der vorliegenden Unters. Als Mittel zur Unterbrechung der Rk. fand Vf. Neutralisation des Natriummethylats geeignet, u. zur Feststellung der Konzentration bewährte sich die colorimetrische Best. der durch Eisenchlorid hervorgebrachten Rotfärbung. — Die ersten Verss., den *Acetonoxalester* nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2189; C. 87. 1024) herzustellen, mißlangen, wie sich später herausstellte, weil der verwendete A. nicht genügend wasserfrei war. Als dieser Grund erkannt war, verfuhr Vf. folgendermaßen. 58 g Aceton und 146 g Oxalsäureäthylester wurde in einer Literflasche in Eiswasser gekühlt und langsam mit einer Lsg. von 23 g Na in 460 g absol. A. vermischt. Nach einer Stunde wurde die Natriumverb. von der Lauge getrennt, in Filtrierpapier gepreßt, gewogen und mit 30%ig. H_2SO_4 bis zur Neutralisation des anwesenden Na versetzt. Das entstandene Öl reinigt Vf. durch Ausfrieren. F. 18°, K_{753}. 210°. — Die Rotfärbung mit Eisenchlorid wird durch W., A., Aceton, Oxalsäureäthylester nicht verändert, wenn genügend $FeCl_3$ zugegen ist, aber durch Natriumäthylat, Alkali oder S. wird sie schwächer, Wärme macht sie intensiver. — Die Färbung ist, abgesehen von diesen Störungen, wenn genügend $FeCl_3$ vorhanden ist, proportional der Menge des vorhandenen Acetonoxalsäureesters. Acetondioxalsäureester wird anscheinend nicht gebildet, er gibt mit $FeCl_3$ eine braune Färbung. Die Vergleichslsg. erzeugte Vf. aus 2 ccm einer Lsg. von 19,5 g krystallisiertem Ester, gelöst in 250 ccm absol. A. und 25 ccm $FeCl_3$-Lsg. (81,3 g krystallisiertes Hydrat: 1 l): 250 ccm W. — Eine eigenartige Beobachtung machte Vf. in einem Falle, als ein Überschuß von Natriumäthylat vorhanden war, indem dann mehr Ester gefunden wurde, wie gebildet sein konnte. Wenn Acetonoxalester und Natriumäthylat in äquivalenten Mengen in absol. A. zusammengebracht wurden, so wurde nach Neutralisation mit S. auf Zusatz von $FeCl_3$ gerade das Doppelte gefunden, sonst ist die Intensität der Färbung dem Gehalt an Natriumäthylat proportional. Wird die alkoh. Lsg. mit Äthylat vorher behandelt, ehe Oxalsäureäthylester hinzugegeben wird, so wird der einfache Wert gefunden. ROBERT SCHIFF hat schon festgestellt, daß Natriumäthylat die Ketoform enolysiere. Die Farbe des Acetessigesters (KAHLBAUM) gleicht in Lsg. der doppelten des Acetonoxalessigesters, so daß beide wohl im gleichen Zustande sich befinden. Der Vf. schließt aus dieser Rk., daß die von ihm erhaltene Verb. folgender Formel entspreche: $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot C(OH) \cdot COOC_2H_5$ oder $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. PERKIN und GLADSTONE haben aus der magnetischen Drehung der Polarisationsebene auf zwei Hydroxylgruppen geschlossen. — Die zu Anfang erwähnte schädigende Wrkg. des W. studierte der Vf. und fand, daß bei Ggw. von keinem W. die Ausbeute = 96%, von 0,639 Volumen-% = 34 u. 1,278 Volumen-% nur 7,5% ist. Ebenso ließ sich eine Verringerung der Ausbeute und Verzögerung der Rk.-Geschwindigkeit feststellen.

Das vom Verfasser eingeschlagene experimentelle Verfahren ergibt sich im wesentlichen aus dem Vorstehenden, genauere Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Reaktion der einzelnen Proben durch Hinzufügen einer gemessenen Menge Wasser unterbrochen wurde, und die Proben dann, mit 4 ccm $FeCl_3$-Lsg. versetzt, im Colorimeter verglichen wurden. Die Experimente zeigen, daß die Konzentrationswirkungen, denen die Kondensation proportional ist, von dem Grade der Verdünnung durch A. abhängig ist. Der Kondensationsgrad ist ferner proportional der ersten Potenz der Konzentration an Aceton, und der 1,2. Potenz des Oxalsäureesters und des Äthylals. Verdünnt man das Volumen von 20 ccm auf 30, 40, 50, so bleibt die Kondensation proportional dem Aceton, nimmt aber zu im Quadrat der Konzentrationen des Oxalesters u. des Äthylats. Dieser Unterschied spricht zugunsten CLAISENs Formulierung, wenn man annimmt, daß das Additionsprod. in alkoh. Lsg. weitgehend dissoziiert ist. Um den zweiten Potenzen in den größeren Verdünnungen Rechnung zu tragen, muß

man das doppelte Mol.-Gew. von dem CLAISENs annehmen. Die Geschwindigkeitsgleichung $dx/dt\,K_1(A-x)(B-x^2)(C-x)^3-K_2x^3(D-x)^3$ gab einigermaßen befriedigende Werte. Auf die in 20 Tabellen zusammengestellten Zahlen kann hier nur hingewiesen werden. (Journ. of Physical Chem. **12**. 1—25. Jan. Chem. Lab. Univ. Toronto.) MEUSSER.

E. Berl u. **R. Klaye**, *Zur Kenntnis der hochnitrierten Cellulose, Hydrocellulose und Oxycellulosen.* Die hochnitrierte Cellulose (13,5% N) wird von einigen Forschern als wahres Cellulosenitrat, von anderen als Oxycellulosenitrat, von anderen als Hydrocellulosenitrat, eventuell auch als Gemisch betrachtet. Die Vff. führten zur Entscheidung dieser Frage Nitrierungen von Cellulose, Hydrocellulose und Oxycellulosen unter gleichen Versuchsbedingungen (Zusammensetzung der Mischsäure, Dauer der Einw., Temperatur u. Verhältnis von zu nitrierender Substanz zu Mischsäure) durch u. unterzogen die erhaltenen Salpetersäureester (mit hohem N-Gehalt) einer vergleichenden Untersuchung. Ausgangsprodukte waren außer mit 2%iger Sodalsg. entfetteter Cellulose Hydrocellulose, Hydralcellulose, $KMnO_4$-Oxycellulose, Br-Oxycellulose, HNO_3-Oxycellulose, $KClO_3$-Oxycellulose, Chlorkalk-Oxycellulose und eine von den Vff. mittels $Ca(MnO_4)_2$-Lsg. neu dargestellte *Oxycellulose*, die sämtlich vorher analysiert, mikroskopiert u. auf die Rk. mit Methylenblau, $J + H_2SO_4$, $J + ZnCl_2$ u. FEHLINGscher Lsg. geprüft wurden. — Elementaranalysen und N-Bestst. des bei Zimmertemperatur erhaltenen Nitrats aus reiner Cellulose (13,5% N) erwiesen dessen Zus. als reinen Cellulosesalpetersäureester. — Hydrocellulose u. Oxycellulosen sind bei gleichen Bedingungen nicht bis zum gleich hohen N-Gehalt zu nitrieren, wie reine Cellulose. — Die Löslichkeit der Nitrate von Hydro- u. Oxycellulose in Ä.-A. ist die gleiche, wie die der Prodd. aus reiner Cellulose mit gleichem N-Gehalt. — Die Attraktionsfähigkeit der Hydro- u. Oxycellulosenitrate gegen Methylenblau ist größer als die der HNO_3-Ester aus reiner Cellulose mit gleichem N-Gehalt. — Cellulose, Hydro- u. Oxycellulosen besitzen eine wesentlich stärkere Attraktionsfähigkeit gegen Methylenblau als ihre Salpetersäureester. — Die Viscosität der Lsgg. von Cellulosenitraten in Aceton wächst bei gleicher Nitriertemperatur u. Nitrierzeit mit steigendem N-Gehalt. Die Viscosität der Acetonlsgg. von Nitraten aus reiner Cellulose ist bedeutend größer als die der bei gleicher Temperatur dargestellten Nitrate von Hydro- u. Oxycellulosen gleichen N-Gehaltes. — Die Behandlung von Cellulose mit SS. u. Oxydationsmitteln zum Zwecke der Hydro-, resp. Oxycellulosebildung ist mit einem Abbau des komplexen Cellulosemoleküls verknüpft.

Die hochnitrierten Hydro- und Oxycellulosen würden sich in ihren wenig viscosen Acetonlsgg. zum Verspinnen u. wegen ihrer Resistenz gegen konz. SS., die mit steigendem N-Gehalt wächst, zur Herst. von Filtertüchern für Mischsäuren etc. eignen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 381—87. 15/10. 1907. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

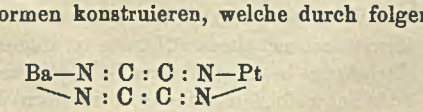
E. Berl und **R. Klaye**, *Über stufenweise Nitrierung von Cellulose und über Denitrierung von Cellulosenitraten mit Mischsäuren.* Der Grund dafür, daß die Veresterung von Cellulose mittels $HNO_3 + H_2SO_4$ nicht bis zum theoretischen Substitutionsmaximum (14,14% N), sondern nur bis zu einer 11-fach nitrierten Cellulose führt, ist nicht in einer geringeren Stabilität der mehr als 13,5% N enthaltenden Prodd. zu suchen. Die Vff. beweisen dies durch Feststellung der Haltbarkeit eines mittels N_2O_5 dargestellten u. mit h. W. behandelten Cellulosenitrats von 13,86% N. Der geringere N-Gehalt der mit Mischsäure erhaltenen Nitrate ist dadurch bedingt, daß die H_2SO_4 außer ihrer die Nitrierung begünstigenden Wrkg. (durch Wasserentziehung, B. von Schwefelsäure- oder Schwefelsäuresalpetersäureestern) die Tendenz

hat, die entstandenen Salpetersäureester zu verseifen. Auch die H-Ionen der HNO_3 werden in diesem Sinne wirken. — Liegt der B. der Cellulosenitrate ein reiner Esterifizierungsvorgang zugrunde u. stellt sich zwischen gebildete Ester und S. Gleichgewicht ein, so muß jedem Säuregemisch ein Cellulosenitrat von bestimmter Zus. entsprechen. Es müßte also die Behandlung von Cellulose u. verschieden hoch nitrierten Prodd. mit der gleichen Mischsäure zum gleichen Endprod. führen, vorausgesetzt, daß die Zusammensetzung der Mischsäure am Ende der Operation nicht verändert ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben die Vff. reine Cellulose u. drei Cellulosenitrate (13,5, 12,75 und 10,93% N) mit Mischsäuren behandelt (variiert wurden Zus. der Mischsäuren, Reaktionstemperatur und Dauer der Einw.) und die entstandenen Prodd. auf N-Gehalt, Viscosität der Acetonlsg., Löslichkeit in Ä.-A. u. mikroskopisch untersucht. Die bei der Nitrierung von Cellulose einerseits, bei der Denitrierung von Cellulosenitrat (13,5% N) andererseits mit Mischsäure von 41,64% HNO_3 und 40,42% H_2SO_4 erhaltenen Produkte wichen im Minimum um 0,3% N voneinander ab. Dies ist durch Nebenrkk. u. mikroskopisch festgestellte Ungleichmäßigkeit der Angreifbarkeit der Fasern bedingt. Viscosität der Acetonlösungen u. Löslichkeit in Ä.-A. werden bei längerer Nitrierzeit u. höherer Temperatur infolge Abbau des komplexen Moleküls unabhängig vom N-Gehalt verringert, bezw. vergrößert, so daß Cellulosenitrate von gleichem N-Gehalt in Ä.-A. sowohl l., als auch unl. sein können. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 403—6. 1/11. 1907. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

C. Haeussermann, *Zur Kenntnis der Xyloidine. II.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**. 39; C. **1906**. I. 1196.) Die durch Lösen von *Cellulose* (Baumwolle) in der 200-fachen Menge k. konz. HNO_3 (D. 1,473) entstehende Fl. trübt sich bei längerem als 24-stdg. Stehen und scheidet nach einigen Wochen einen pulverigen, in W. unl. Nd. mit ca. 11% N ab, der bei noch längerem Stehen mit der S. wasserlöslich wird. Gießt man nach 3—4 Monaten Säure samt Bodenkörper in W., so resultiert eine klare Fl., die sich beim Übersättigen mit Soda nur schwach trübt u. FEHLINGsche Lsg. in der Siedehitze reduziert. — Auch eine Lsg. von *Celluloseacetat* in HNO_3 (D. 1,52) scheidet nach mehrmonatlichem Stehen beim Verdünnen mit W. nichts mehr ab. — Wie die Xyloidine werden auch die *Pyroxyline* von überschüssiger k. HNO_3, selbst von höchstkonz. (D. 1,52), langsam unter Zers. gelöst; die Lsgg. bleiben beim Verd. mit W. klar, reduzieren aber nach dem Übersättigen FEHLINGsche Lsg. nicht. Die Denitrierung von Cellulosenitraten mittels HNO_3 (D. 1,32) nach DRP. 46125 ist keine glatte Verseifung, sondern es entstehen dabei immer nennenswerte Mengen einer in HNO_3 l., daraus durch W. fällbaren Substanz. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 426. 15/11. 1907. Ludwigsburg.) HÖHN.

L. A. Levy, *Studien über Platincyanide.* (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 159; C. **1907**. II. 716.) *Bariumplatincyanid* krystallisiert aus W. in Ggw. von H-Ionen in goldgelben, in Ggw. von HO-Ionen in grünen Krystallen; beide Formen, welche sich weder chemisch noch krystallographisch unterscheiden, lassen sich leicht ineinander umwandeln. D^{17}. (bezogen auf Chlf.) der gelben Form 2,076, der grünen Form 2,085. Leitet man, wie das gewöhnlich geschieht, die Struktur des Salzes von der Doppelmolekel des Cyanwasserstoffs ab, so lassen sich am Modell zwei sterische Formen konstruieren, welche durch folgende Bilder wiedergegeben werden können:



und welche vielleicht auch die Existenz der beiden Formen des Salzes erklären. Die grüne Form ist die stabilere. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 378—80. 10/3. 1908. [25/11.* 1907.] Clare College.) Franz.

Johannes Schroeder, *Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Pyridin.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 1; C. **1904**. II. 454; **1905**. I. 883) teilt Vf. mit, daß er aus festem Quecksilbercyanid und Pyridin bei langem Stehen Krystalle eines *Doppelsalzes*, $Hg(CN)_2 \cdot 2Pyr$, erhalten habe, daß also auch bei festem Quecksilbercyanid mit der Zeit eine Anlagerung von Pyridin vor sich geht. Die farblosen Krystalle verlieren an der Luft Pyridin und bekommen eine weiße Verwitterungskruste. Das Doppelsalz ist ll. in W. Die Molekulargewichtsbest. ergibt in wss. Lsg. Werte, die etwa $^1/_3$ des theoretischen Wertes betragen. Die Verb. zerfällt also beim Lösen in Quecksilbercyanid und Pyridin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 269—70. 29/2. 1908. [1/12. 1907.] Montevideo u. Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

C. Harries, *Über die Konstitution des Cyclooctadiens aus Pseudopelletierin.* In dem von Willstätter u. Veraguth (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 957; C. **1907**. I. 1186) aus Pseudopelletierin gewonnenen *Cyclooctadien* ist die Stellung der Doppelbindungen bisher unaufgeklärt. Wie der Vf. mittels der Einw. von Ozon auf den KW-stoff festgestellt hat, liegt in ihm ein Gemisch von zwei Körpern vor (vgl. Willstätter, Veraguth). Der Hauptbestandteil, ca. 80%, ist das *Cyclooctadien-(1,5)* (I.), dem auch die von Willstätter beobachtete Eigenschaft sich leicht zu polymerisieren zukommt (vgl. Harries, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1195; C. **1905**. I. 1244). — Behandelt man das Cyclooctadien in CCl_4 mit Ozon, so scheidet sich ein unl. Ozonid ab, welches sich als ein gesättigtes Diozonid (II.) von der Stellung 1,5 erweist, da es bei der Spaltung mit W. in *Succinaldehyd*, bezw. *Bernsteinsäure* zerfällt. In der CCl_4-Mutterlauge befindet sich ein öliges, ungesättigtes Ozonid, dessen Spaltung mit W. sich nicht realisieren läßt. Dieses muß einen anderen KW-stoff angehören, u. zwar wahrscheinlich dem, den Willstätter u. Veraguth als *Bicycloocten* bezeichnen. Da aber ein Bicycloocten ein gesättigtes Monozonid liefern sollte, so scheint es dem Vf. möglich, daß der als Bicycloocten angesprochene KW-stoff das *Cyclooctadien-(1,3)* (III.) ist, und die konjugierten Doppelbindungen

I. $CH_2-CH=CH-CH_2$ / $CH_2-CH=CH-CH_2$

II. $CH_2-CH(-O_3)-CH-CH_2$ / $CH_2-CH-CH-CH_2$ ($-O_3$)

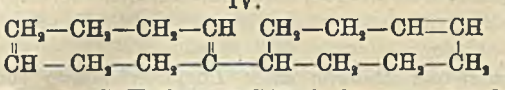
III. $CH_2-CH=CH-CH$ / $CH_2-CH_2-CH_2-CH$ (=)

zu einem von den anderen KW-stoffen abweichenden Verhalten Anlaß bieten. Dem *β-Cyclooctadien* von Willstätter käme dann die Formel eines *Cyclooctadiens-(1,4)* zu.

Cyclooctadiendiozonid-(1,5) (II.). Weiße, amorphe M., wl. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in NaOH unter Braunfärbung; wird durch konz. H_2SO_4 zers., verpufft auf dem Platinblech, zerfällt beim Kochen mit W. unter Entw. von Sauerstoff in Succinaldehyd, bezw. Bernsteinsäure. — Aus den CCl_4-Mutterlaugen des Diozonids wird durch Verdampfen des Lösungsmittels das *Cyclooctadienmonoozonid*, $C_8H_{12}O_3$, als klarer Sirup gewonnen; ll. außer in Hexan, zeigt alle Rkk. der Ozonide außer der H_2O_2-Rk.; entfärbt eine Lsg. von Br in Eg. unter B. eines festen, weißen, unbeständigen Prod., verharzt beim Kochen mit W. — Bei der Ozonisierung des durch Polymerisation des Cyclooctadiens in der Kälte erhaltenen *Dicyclooctadiens* wird ein explosives, unl. Ozonid erhalten, daß dem Diozonid aus dem monomeren Cyclooctadien sehr ähnlich ist. Es gibt beim Kochen mit W. Succinaldehyd; dem-

nach liegt ein Polymerisationsprod. des Cyclooctadiens-(1,5) vor, welchem die Konstitutionsformel IV. zugeschrieben werden könnte. Da die für das Ozonid gefundenen Analysenzahlen in der Mitte zwischen den für die Formeln $C_{16}H_{24}O_9$ und $C_8H_{12}O_6$ liegen, neigt der Vf. zu der Ansicht, daß sich bei der Ozonisierung der dimere KW-stoff teilweise depolymerisiert u. das dadurch entstandene Ozonid mit dem Diozonid des monomeren Cyclooctadiens identisch ist. — Das durch Ozonisieren des WILLSTÄTTERschen *Polycyclooctadiens* in CCl_4 erhaltene Ozonid ist ein rotbraunes Pulver, besitzt keine explosiven Eigenschaften, ist unl. in allen Lösungsmitteln, wird beim Kochen mit W. nur schwer unter B. von Succinaldehyd zers. Seine Analysenwerte liegen zwischen $C_8H_{12}O_3$ und $C_{16}H_{24}O_9$. Das Prod. ist mit dem Diozonid der monomeren Form nicht identisch, u. daher gelingt es nicht, das Polycyclooctadien durch Ozon zu depolymerisieren. Demnach bestehen zwischen ihm und der Guttapercha trotz äußerer Ähnlichkeiten keine direkten Beziehungen.

IV.



Der Vf. hat eine Reihe von Polymerisationsverss. an dem Cyclooctadien (vgl. WILLSTÄTTER, l. c.) ausgeführt, um event. zu einem guttapercha- oder kautschukartigen Prod. zu kommen. — Bei langsamem Erwärmen des KW-stoffs im Ölbade wird die ganze M. bei 60° unter plötzlichen Aufkochen fest; es resultieren die beiden von WILLSTÄTTER beschriebenen Polymeren. — Bei der Polymerisation durch Stehen in der Kälte werden neben dem WILLSTÄTTERschen Polymeren gelbliche Flocken erhalten, die sich zusammenballen ließen und eine zähe, elastische Form annehmen. Das rohe, dimere Cyclooctadien gibt in Bzl. mit Salpetrigsäuregas ein festes Nitrosit, das dem „Nitrosit c" aus Kautschuk sehr ähnlich ist. — Beim Einleiten von Fluorbor in stark gekühltes Cyclooctadien wird neben den Polymeren von WILLSTÄTTER ein ätherl. Körper erhalten, der aus der äth. Lsg. durch A. in einer körnigen Form erhalten wird, sich bei ca. 115—120° zers. u. bei der Ozonisierung in CCl_4 ein gallertartiges, mit dem Diozonid der monomeren Form nicht identisches Ozonid liefert. — In der gleichen Weise wie mit Fluorbor verläuft die Polymerisation mit HCl oder P_2O_5 in der Kälte. — Die Polymerisation mit Fluorbor in der Wärme vollzieht sich in der gleichen Weise, wie bei dem Vers. in der Wärme in Abwesenheit des Kondensationsmittels angegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 671—78. 7/3. [18/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. O. Jones, *Spaltung optisch-aktiver Ammoniumsalze mittels Weinsäure.* (Vgl. HOMER, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 196; C. **1907**. II. 798.) Die von THOMAS und JONES (Journ. Chem. Soc. London **89**. 280; C. **1906**. I. 1542) und WEDEKIND u. FRÖHLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4437; C. **1907**. I. 334) für die *Phenylmethyläthylbenzylammoniumsalze* gefundenen Drehungswerte lassen vermuten, daß die Spaltung der unsymm. N-Verb. unvollständig war. Bessere Resultate wurden durch Krystallisation des *sauren d-Tartrates* aus A. erhalten; nach ca. 20 Krystallisationen erhielt man ein Salz $(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)\cdot N\cdot C_4H_5O_6 + 2H_2O$, F. 90—93°, mit konstant bleibender Drehung $[\alpha]_D$ = ca. —59° in W., woraus sich $[M]_D$ = —240° oder $[M]_D$ = —282° (für das basische Ion) berechnet. Aus der wss. Lsg. dieses Tartrats fällt NaJ ein *Jodid*, F. 149—150°, $[M]_D$ = —312° in A., = —385° in Chlf.; die Lsg. in Chlf. wird schnell inaktiv. Diese Drehungswerte können ebenfalls noch nicht als endgültige angesehen werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 376—77. 10/3. 1908. [25/11.* 1907.] CLARE College.) FRANZ.

D. E. Tsakalotos, *Über die Viscosität binärer Gemische organischer Verbindungen. Bildung von Molekularverbindungen im flüssigen Zustande.* (I.) *Mischungen von*

Anilin und m-Kresol, o-Toluidin und m-Kresol, Aceton und Chloroform. Für die Viscosität von Mischungen sind drei Möglichkeiten gegeben: 1. Man erhält normale, der Mischungsregel entsprechende Kurven, wenn die Bestandteile der Mischung nicht miteinander reagieren. 2. Man erhält negative Kurven, geringere Viscositätswerte, als aus der Mischungsregel folgen, mit ausgesprochenen Minima. Dies ist der Fall, wenn Zerfall assoziierter Moleküle eintritt. 3. Man erhält positive, die Berechnung übersteigende Kurven mit einem oder mehreren Maxima, wenn sich Molekularverbb. bilden. Diese Kurven nähern sich bei Temperaturerhöhung durch Zerfall der Molekularverbb. den normalen. Die Mischungen von Anilin mit m-Kresol und o-Toluidin mit m-Kresol gehören zur dritten Kategorie. Es müssen sich, teilweise dissoziierte, Molekularverbindungen:

$$C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_4<^{CH_3}_{OH} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2} \cdot C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$$

bilden. Die Maximalkonzentration dieser Molekularverbb. liegt bei etwa 50%. In gleicher Weise, wie die genannten Gemenge, verhalten sich Mischungen von Aceton und Chlf., die unter Wärmeentw. entstehen, hervorgerufen durch die Rk.:

$$CH_3COCH_3 + CHCl_3 \rightleftharpoons CH_3COCH_3 \cdot CHCl_3.$$

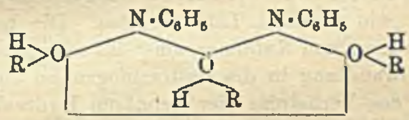
Daten und Kurven entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Vgl. auch das nachfolgende Referat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 234—42. 5/3. [Jan.] Athen. Univ.-Lab.) Löb.

D. E. Tsakalotos, *Über die Viscosität binärer Gemische organischer Verbindungen. (II.) Mischungen von Essigsäure und Pyridin, Buttersäure und Pyridin. Schlußfolgerungen.* (Vgl. das vorsteh. Ref.) Die Viscositätsmessungen des Vfs. beweisen die Existenz einer Verb. zwischen Essigsäure und Pyridin, die nach André (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 1187; **126**. 1105; C. **98**. I. 343. 1060) und Gardner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1587) die Zus. $2C_6H_5N \cdot 3CH_3COOH$ besitzen soll. Ebenso verhalten sich Mischungen des Pyridins mit Buttersäure. Die Kurven bei beiden Mischungen zeigen ausgesprochene Maxima. Der Vf. gibt für die Molekularverb. Aceton-Chloroform die Formel $(CH_3)_2C{=}O^{IV}{=}CHCl_3$ und nimmt auch für die Pyridinverb. vierwertigen O in den Fettsäuren an:

(1)

$$^{H}_{R}>O{=}O<^{H}_{R}$$

(2)



Wenn Fettsäuren sich mit O^{IV} polymerisieren (1), so würde einer Verb. aus 3 Molekülen S. mit 2 Molekülen Pyridin, Formel (2), entsprechen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 242—47. 5/3. [Jan.] Athen. Univ.-Lab.) Löb.

J. R. Hill, *Konstitutionsbestimmung in einer Reihe substituierter Bromaniline.* In einer Reihe von tertiären Bromanilinen (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 166; C. **1907**. II. 798) der Formel $BrC_6H_4 \cdot N(CH_3)R$ (R = Alkyl) konnte früher nur für die Äthylverb. der Eintritt des Br in die p-Stellung nachgewiesen werden. Ein weiterer Beweis konnte nun für die n-Propylverb. geführt werden, da die quaternäre Verb. aus p-Bromdimethylanilin u. n-Propyljodid identisch ist mit der aus n-Propylmethylbromanilin u. Methyljodid. Die Anlagerung der Alkyljodide an das p-Bromdimethylanilin verläuft aber so langsam, daß das Verf. nicht allgemein anwendbar ist. Schließlich gelang es aber, die aus den Bromanilinen und Methyljodid entstehenden quaternären Jodide durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in

p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid überzuführen (vgl. S. 628), wodurch für alle Glieder der Reihe die p-Stellung des Br bewiesen ist. — *p-Bromphenyl-n-propyldimethylammoniumjodid*, F. 170°. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 351—53. 10/3. 1908. [25/11.* 1907.] St. Johns College.) FRANZ.

C. Schall, *Über Farbstoffbildung im Ultraviolett.* Vf. hat vor kurzem (Phot. Wochenbl. **33**. 321; C. **1907**. II. 1442) eine Art Reagenspapier auf kurzwellige Strahlen (Kreidepapier mit wss. Lsg. von je 1 Mol. *p-Phenylendiamin* und HNO_3 getränkt und vorsichtig getrocknet) beschrieben, das bei Bestrahlung durch eine Quarzquecksilberbogenlampe schnell u. intensiv gebläut wird. Vf. untersucht nun die chemischen Grundlagen dieser Farbrk. Durch Lösen von reinem *p-Phenylendiamin* in zwei Äquivalenten 2,02-fach-n. HNO_3 und Kühlen erhält man farblose, durchsichtige Blättchen von normalem Nitrat $C_6H_4(NH_2)_2$, $2HNO_3$. Dasselbe färbt sich im kurzwelligen Licht gelb bis braun und graubraun und zers. sich sogar zuweilen stürmisch unter Verkohlung. Auf etwas feuchter Unterlage zeigte sich Bläuung. Da dies auf Hydrolyse deutete, stellte Vf. analog das basische Nitrat, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, dar. Feine, durchsichtige Nädelchen von schwach grauvioletter Färbung. Färben sich im ultravioletten Licht schnell grün bis grünblau u. zeigen auf Kreidepapier die erwähnte Bläuung; diese Verb. ist also die Grundsubstanz der Farbrk. Wahrscheinlich beruht die Rk. auf einer Aktivierung des Sauerstoffs der Salpetersäure und auf intramolekularer Oxydation. Vielleicht entsteht primär das Nitrit des p-Phenylendiimins: $C_6H_4(NH_2)_2HNO_3 = C_6H_4(NH)_2HNO_2 + H_2O$. Das Nitrit des Diamins ließ sich anscheinend in Lsg. als sehr zers. Verb. darstellen. Gegen W. ist die genannte Farberscheinung sehr unbeständig, und auch in einer anderen Fl. konnte sie bisher nicht erhalten werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 262—66. 29/2. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) POSNER.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Oxydation der aromatischen Hydrazine durch Metalloxyde, Permanganate und Chromate.* Ebenso wie durch freien Sauerstoff (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1323; C. **1907**. II. 1067) werden *primäre aromatische Hydrazine* durch die meisten Oxydationsmittel im Stickstoff und die entsprechenden KW-stoffe übergeführt; diese Rk. ist fast quantitativ. Nur in geringer Menge entstehen nebenbei Diphenylderivate oder Azokörper; Diazoverbb. werden nur in Ggw. von SS., wie in alkal. Lsg. erhalten. Die besonders glatt verlaufende Oxydation mit einer Lsg. von Kaliumchromat ist sehr geeignet, um aromatische Aminogruppen nach Umwandlung in die Hydrazinogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Zur Erklärung des Verhaltens der primären Hydrazine gegen Oxydationsmittel kann die intermediäre B. eines Oxyhydrazins angenommen werden:

$$\begin{array}{l} R\cdot N\cdot H \\ H\cdot N\cdot H \end{array} \xrightarrow{+O} \begin{array}{l} R\cdot N\cdot H \\ H\cdot N\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R \\ H \end{array} + \begin{array}{l} N \\ \equiv N \end{array} + \begin{array}{l} H \\ OH \end{array}.$$

(Proceedings Chem. Soc. **24**. 10—11. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 270—80. Februar. Oxford. Christ Church.) FRANZ.

K. Buch, *Über Ammoniumphenolat.* Obwohl *Phenol* große Mengen NH_3 absorbiert und sich mit fl. NH_3 in jedem Verhältnis mischt, ist bisher noch kein Ammoniumphenolat isoliert worden; offenbar erschwert die starke Hydrolyse die Isolierung. Vf. berechnete aus dynamischen NH_3-Partialdruckmessungen an wss. Phenol-NH_3-Lsgg. die Hydrolysenkonstante (K): für (0,988 Mol/l NH_3 + 0,245 Mol/l $C_6H_5 \cdot OH$) NH_3-Partialdruck 11,47 mm bei 25°; K 5,1 (entsprechend dem theoret. Wert). Mit zunehmender Konzentration werden die Hydrolysenkonstanten kleiner, wohl infolge

Abnahme des Dissoziationsgrades ($\alpha = \sqrt{K/5{,}1}$): für (0,900 Mol/l NH_3 + 1,33 Mol/l $C_6H_5 \cdot OH$) Partialdruck 6,49 mm bei 25°; K 2,5; α 0,70. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 692—95. 7/3. [21/2.] Breslau. Phys.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Jul. Obermiller, *Über die Bildungsbedingungen der Phenylsulfosäuren.* (II. Mitteilung über die Sulfosäuren des Phenols.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3623; C. **1907**. II. 1615.) Nach KEKULÉ entsteht durch Vermischen von 10 Tln. Phenol mit 9 Tln. 100%ig. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur anfangs fast ausschließlich o-Sulfosäure, die bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in p-Sulfosäure übergeht. Vf. hat zur Nachprüfung dieser Angabe und Festlegung der günstigsten Bildungsbedingungen eine Reihe von Sulfurierverss. durchgeführt:

H_2SO_4 pro 1 Teil Phenol	Temperatur	Versuchsdauer	Verhältnis o-Salz : Mutterlauge (D. 1,16)	o-Gehalt der Gesamtsulfosäuren	Gesamtausbeute an Sulfosäuren
1,1 Tl. (100%)	15—20°	2 Stdn. + 3 Tage	1 : 14	35,4%	81 %
1,25 Tl. (100%) + 2% HgO	15—20°	5 Stdn. + Nacht	1 : 12,6	36,7 „	82,5 „
1,5 Tl. (100%)	15—20°	$1^1/_2$ Stde.	1 : 9,5	40,7 „	74 „
		5 Stdn. + Nacht	1 : 14	35,4 „	98 „
1,5 Tl. (100%)	0—5°	5 Stdn.	1 : 12	37,4 „	70 „
1 Tl. von 78% + 1,5 Tl. von 100%	0—5°	4 Stdn.	1 : 8	43,5 „	66 „
		4 Stdn. + Nacht + 8 Stdn. + Nacht	1 : 11	38,6 „	80 „

Zur Feststellung der Ausbeute von o- und p-Säure wurde durch Eindampfen der Lsg. der SO_3H-Ba-Salze (l. c.) ein Teil des o-Salzes zur Abscheidung gebracht und die Mutterlauge auf die D. 1,16 gebracht; 100 ccm dieser Lsg. enthalten ca. 6 g o- und 24 g p-Salz.

Zusatz von HgO scheint auf die o-Substitution keinen Einfluß zu üben. Der praktisch erreichbare Maximalgehalt von o-Säure liegt bei ca. 40°. Bei 0—5° ist die Sulfurierung unvollständiger, das Verhältnis der Isomeren aber nicht wesentlich verschoben. Ob sich die entstandene o-Säure im Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur umlagert, ist noch nicht definitiv entschieden; jedenfalls ist die Geschwindigkeit dieser event. Umlagerung sehr gering.

Bei Verss. über die B. von p-Sulfosäure wurde, da der Gehalt an o-Säure durch Verwendung konzentrierterer H_2SO_4 zurückgedrängt wird, zum Teil anhydridhaltige H_2SO_4 verwendet:

SO_3	Temperatur	Direkt gewogenes p-Salz	Mutterlauge hält ca. in Lsg.	Vorwiegende Bestandteile der Mutterlauge
70%	90—100°	71	23	Disulfosäure
50 „	60—70 °	71	28	Orthosäure
40 „	90—100°	81,5	18	Disulfosäure
20 „	90—100°	85	14	Disulfosäure
0 „	90—100°	85	10	Orthosäure

Die Menge H_2SO_4 betrug in allen Fällen 1,1 Teil des Phenols. In Rubrik „SO_3“ ist angegeben, wieviel % der einer SO_3H-Gruppe entsprechenden Menge SO_3 zugesetzt wurden. Erhitzen über 100° begünstigt die B. von Sulfonen. Die Abscheidung der p-Säure erfolgte, wie früher, in Form ihres SO_3H-Mg-Salzes. — Die

Umlagerung in die p-Sulfosäure geht bei 90—100° viel leichter vor sich als bei 60—70°, ist aber nicht quantitativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 696—702. 7/3. [21/2.] München.) HÖHN.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Über die Darstellung des Dithymols; Einwirkung von Brom auf das Dithymol.* (Vgl. S. 352.) Vff. haben das Verf. von DIANINE wie folgt abgeändert. Man gießt 50 ccm einer 10%ig., alkoh. Thymollsg. in 10 l 50—60° w. W., rührt, um Lsg. herbeizuführen, filtriert nach dem Erkalten u. setzt 60 ccm $FeCl_3$-Lsg., D. 1,26, hinzu. Nach 3—4 Tagen ist die Rk. beendigt; man wäscht den Nd., behandelt ihn mit einem Gemisch von 10 ccm Natronlauge und 200 ccm W., filtriert u. fällt das Filtrat durch Essigsäure aus. Das rohe Dithymol löst man in A., maceriert die Lsg. 10—12 Stdn. in der Kälte mit Tierkohle, filtriert, versetzt das Filtrat in der Siedehitze mit dem gleichen Volumen W. und läßt krystallisieren. Das durch Umkrystallisieren aus 60%ig. A. gereinigte Dithymol löst sich in Alkalilaugen, entgegen den Angaben von DIANINE, nicht mit orangegelber Farbe. Ausbeute 25—30%. — Versetzt man Dithymolhydrat in Ggw. von Chlf. mit etwas mehr als der theoretischen Menge Brom, so entsteht *Dibromdithymol*, $C_{20}H_{24}O_2Br_2$, blaßgelblichweiße Prismen aus A., F. 156—157° (korr.), unl. in W., wl. in k. A., leichter in den h. Lösungsmitteln, l. in den Alkalien. Auf Zusatz von Br zu der Chloroformlsg. des Dibromids erhält man kein höher bromiertes Prod., sondern *Dibromdithymochinon*, $C_{20}H_{22}O_2Br_2$, dunkel granatrote Nadeln, F. 134° (korr.) unter Zers., swl. in A., Ä. u. Bzl., leichter in Chlf., unl. in Natronlauge, bläut energisch Guajactinktur und regeneriert bei der Reduktion Dibromdithymol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 292—94. [10/2.*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 225—31. 1/3.) DÜSTERBEHN.

E. Tassilly und **J. Leroide**, *Über die Konstitution des Jodguajacols.* Vff. erkennen die Ergebnisse der Verss. von MAMELI (S. 25) ausdrücklich an, wonach das von ihnen dargestellte Jodguajacol (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 757; C. **1907**. II. 46) das *Jod-5-guajacol* ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 124—26. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Einwirkung der Alkohole auf das Natriumbenzylat.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1220; **135**. 172; C. **1902**. I. 298; II. 567.) Äthyl- und Propylalkohol reagieren bei 220—230° auf Natriumbenzylat genau in der l. c. angegebenen Weise unter B. von *Benzyläthylalkohol*, bezw. *Benzylpropylalkohol*, u. den durch Oxydation dieser Alkohole entstandenen SS. *Benzylalkohol* liefert dagegen mit Natriumbenzylat unter den gleichen Bedingungen nicht das erwartete Phenylbenzylcarbinol, sondern Stilben, Dibenzyl, Toluol und Benzoesäure. Der *Benzylpropylalkohol*, $C_{10}H_{14}O$, Kp. 244—246°, dürfte die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 298—301. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Savarian, *Untersuchungsn über eine Methode zur Darstellung der cyclischen Aldehyde.* Nach BLAISE u. BAGARD liefern die aliphatischen Oxysäuren beim Erhitzen die entsprechenden Aldehyde. Die gleiche Rk. läßt sich auch zur Darst. der cyclischen Aldehyde verwenden. Zur Darst. der aromatischen Oxysäuren kondensiert man die aromatischen Organomagnesiumverbb. mit Chloral u. verwandelt die resultierenden sekundären Trichloralkohole in die Oxysäuren. Wie Vf. gefunden hat, ist es nicht immer notwendig, die letzteren SS. darzustellen, vielmehr liefern die sekundären Trichloralkohole beim Kochen mit Alkalicarbonatlsg. direkt den gewünschten Aldehyd neben Chlf.:

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3 = CHCl_3 + (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO.$$

Der *Alkohol* $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CCl_3$ zerfällt in diesem Sinne beim Kochen mit einer gesättigten Pottaschelsg. in *Benzaldehyd*, Chlf. u. 65% *Phenylglykolsäure*. Letztere zers. sich beim Erhitzen wiederum in Benzaldehyd (47%) und ein Gemisch von *Diphenylmaleinsäureanhydrid* und *Phenylessigsäure*. Das Acetat der Phenylglykolsäure liefert übrigens keine besseren Ausbeuten an Benzaldehyd, als die freie S. selbst.

Durch Kondensation von Chloral mit p-Xylylmagnesiumbromid entsteht in einer Ausbeute von 53% der *Alkohol* $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CCl_3$, dickliche, etwas gelbliche Fl., Kp_{10}. 158°, neben beträchtlichen Mengen von Trichloräthylalkohol. Bei längerem Kochen mit Pottaschelsg. zers. sich das Trichlormethylxylylcarbinol in *Xylylaldehyd* (52%), Chlf. u. die korrespondierende *Oxysäure*, $(CH_3)_2C_6H_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ (23%), welch letztere beim Erhitzen von neuem Xylylaldehyd, $(CH_3)_2{}^{1,4}C_6H_3 \cdot CHO^2$, liefert. — *Semicarbazon*, weiße Nadeln, F. 217°. *p-Nitrophenylhydrazon*, rote Krystalle, F. 182°. *p-Xylyliden-β-naphthylamin*, Blättchen, F. 86—87°. *Benzylphenylhydrazon*, schwach gelbliche Nadeln, F. 103°. *p-Xylylidencyanessigsäure*, Krystalle, F. 174°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 297—98. [10/2.*].) DÜSTERB.

S. F. Acree, *Über die Reaktionen zwischen Carbonylverbindungen und Hydroxylamin und Hydroxylaminchlorhydrat.* (7. Mitteilung über Katalyse.) Das Studium der Rk. zwischen Carbonylverbb. und Hydroxylamin z. B. nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2CO + NH_2OH \rightleftharpoons (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O$$

hat vorläufig zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Ohne Ggw. eines Katalysators verläuft die Rk. langsam, aber immerhin noch meßbar; das Gleichgewicht kann von beiden Seiten erreicht werden. 2. Wasserstoffionen wirken katalytisch, da die durch den Zusatz der S. entstehenden Kationen reaktionsfähiger sind als die ungespaltenen Molekeln. In Ggw. von wenig $H^{\cdot}$-Ionen verlaufen beide Rkk. nebeneinander, so daß die Erscheinung nicht proportional der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist. 3. Alkali beschleunigt ebenfalls die Umsetzung und macht sie vollständig; wahrscheinlich bilden sich Anionen NH_2O', welche sich rasch mit dem Aceton umsetzen. Da der Katalysator an der Rk. teilnimmt, muß er auch das Gleichgewicht verschieben. Zu ähnlichen Ergebnissen sind neuerdings auch ABEL (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 555; C. **1907**. II. 1147) und andere Forscher gekommen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 300—9. Febr. 1908. [1/12. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

Giovanni Parmeggiani, *Einige Untersuchungen über Saccharin oder Benzoesäuresulfimid.* Der F. des Saccharins liegt bei 220°. Es löst sich in Amylacetat 1 : 50, in Essigäther 1 : 20, größer ist die Löslichkeit in Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton, wl. ist es in Bzl., Toluol, Xylol, Amylalkohol, Eg.; ll. in HNO_3; weniger leicht in H_2SO_4; fast gar nicht in HCl. Saccharin wird von nascierendem H in alkal. Lsg. nicht angegriffen, auch nicht von $KMnO_4$ und H_2O_2, Halogene wirken in der Kälte nicht ein. HNO_3 oxydiert in der Wärme die SO_2-Gruppe zu H_2SO_4. Mit Mercuronitrat gibt Saccharin einen starken Nd., Mercurinitrat erzeugt einen schwächeren, im Überschuß l. Nd. Chinin und Brucin geben Ndd., Strychnin, Morphin, und Cocain nicht. Vf. benutzte dieses Verhalten zur Unterscheidung dieser Pflanzenbasen. Das *Kondensationsprod. mit Formaldehyd*, ein weißer, wachsähnlicher, amorpher Stoff (vgl. MASELLI, Gaz. chim. ital. **30**. II. 31; C. **1900**. II. 629) ist schon bei gelindem Erwärmen unbeständig. Die *Kondensationsprodd. mit* verschiedenen *Phenolen* (Phenol, Resorcin, Phloroglucin, Thymol, α- und β-Naphthol) haben keine charakteristischen Merkmale. Was die charakteristischen Rkk. betrifft, so ist die von LEYS wertlos, die von SPICA schwer ausführbar und die von RIEGLER und LINDO wenig empfindlich.

Des weiteren gibt Vf. folgende Methoden zur *qualitativen* und *quantitativen Best. des Saccharins in Getränken* an: Qualitativ. 50 ccm werden auf ca. die Hälfte eingeengt, wenn nötig mit HCl oder Essigsäure angesäuert und einmal mit Amylacetat ausgeschüttelt. Die Lsg. wird dann auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Bleiacetat geklärt und nachdem das Filtrat durch H_2S von Pb befreit worden ist, mit 20 ccm Essigäther ausgeschüttelt, dieser dann verdampft und der Rückstand auf Saccharin geprüft. Quantitativ. 50 ccm werden wie oben eingeengt und geklärt, dann 3—6mal mit 50 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. und PAe. ausgeschüttelt, die vereinten Auszüge zur Trockne verdampft und mit $^1/_{100}$-n. NaOH titriert. Die Resultate sind fast theoretisch.

Zum Schluß stellte Vf. das *basische Chininsalz* des Saccharins (vgl. DÉFOURNEL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 606; C. **1901**. II. 357) sowohl in wss. wie auch in äth. Lsg. her, nach ersterem Verf. bilden sich nadelförmige Krystalle, nach letzterem rhombische Tafeln. Es löst sich in 120 Teilen A., in 500 Tln. W. u. in 1000 Tln. Ä. (Boll. Chim. Farm. **47**. 37—38. Januar.) HEIDUSCHKA.

P. Freundler, *Über die Konstitution der Azokörper. Antwort an M. Tiffeneau.* Vf. entgegnet in sachlicher Weise auf die Einwände TIFFENEAUS (S. 828). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 134—39. 5/2.) DÜSTERBEHN.

L. Barthe, *Einwirkung von Sulfosalicylsäure auf Borax.* Löst man 1 Mol. Borax in kochendem W. und fügt zu dieser Lsg. 4 oder auch 2 Mol. Sulfosalicylsäure, gel. in A., so entstehen weiße, glänzende, in k. W. wl. Krystalle des Na-Salzes der *Oxydiborodisulfosalicylsäure*, während sich in der Mutterlauge Borsäure

$$B_4O_7Na_2 + HO\cdot C_6H_3\langle^{SO_3H}_{CO_2H} + 2H_2O =$$

$$\begin{matrix}HO_3S\\NaO_2C\end{matrix}\rangle C_6H_3\cdot O\cdot B(OH)—O—B(OH)\cdot O\cdot C_6H_3\langle^{SO_3H}_{CO_2Na} + 2B(OH)_3.$$

findet. Die Krystalle enthalten 3 Mol. H_2O, sind unl. in Ä., reagieren sauer und bilden ein empfindliches *Reagens auf Eiweißkörper* (Albumine), welche sie in der Wärme vollständig ausfällen; die wss. u. alkoh. Lsgg. werden durch $FeCl_3$ violett gefärbt, die Farbe verschwindet auf Zusatz von HCl; mit Curcuma geben sie die Borsäurefärbung. Die Krystalle sind (Phenolphthalein als Indicator) zweisäurig, zwei weitere saure Gruppen werden freigelegt durch Glycerin und gehören der Borsäure an. Daher ist im Molekül keine Gruppe $(BO)'$ enthalten, welche mit Glycerin die saure Funktion nicht wieder herstellen würde. Die Phenolfunktion der Sulfosalicylsäure ist verschwunden. Leitet man in die alkoh. Lsg. der Krystalle HCl-Gas ein, so zerfallen die Krystalle unter beträchtlicher Wärmeentw. nach:

$$\begin{matrix}HO_3S\\NaO_2C\end{matrix}\rangle C_6H_3\cdot O—B(OH)—O—B(OH)—O\cdot C_6H_3\langle^{SO_3H}_{CO_2Na} + \begin{matrix}3H_2O\\2HCl\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}2B(OH)_3\\2NaCl\end{matrix} + 2\left[C_6H_3\langle^{SO_3H}_{CO_2H}_{OH}\right].$$

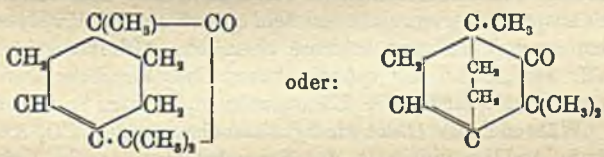
Das K-Na-Salz der Verb., in welchem die beiden Sulfogruppen durch K abgesättigt sind, entsteht beim Sieden der wss. Lsg. der Krystalle mit alkoh. KOH in Ggw. von Phenolphthalein; lange, glänzende Krystalltafeln; bei Zusatz von Glycerin absorbiert es noch Alkali zur Absättigung der Borsäureaciditäten. — Der Vf. hat krystallisierte Verbb. auch erhalten bei der Einw. von Sulfosalicylsäure auf Trinatriumphosphat und -arseniat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 408—11. [24/2.*].) BLOCH.

Gabriel Bertrand, *Untersuchungen über die Melanogenese; Einwirkung der Tyrosinase auf verschiedene, dem Tyrosin nahestehende Körper.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 633.) Nachzutragen ist folgendes. Bezüglich der Frage, ob in den *Proteinstoffen*, auf welche die Tyrosinase direkt nicht einwirkt, die Phenolgruppe des Tyrosins frei oder gebunden ist, nimmt Vf. an, daß in den Proteinstoffen eine Art von Bindung vorkommt, die bis jetzt zwischen dem Tyrosin und den Aminosäuren nicht bekannt ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 65—72. Febr.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Tyrosinase und racemisches Tyrosin.* Veranlaßt durch die Unterss. von E. FISCHER über die Einw. von Maltase und Emulsin auf die α- und β-Methylglucoside und Polypeptide, haben Vff. die Frage studiert, ob bei den Rkk. der Oxydasen ebenfalls eine Beziehung zwischen der Aktivität des l. Enzyms und der a. Struktur der zu oxydierenden Substanz besteht. Zu diesem Zweck unterwarfen Vff. das rac. Tyrosin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3638; C. **1900**. I. 342) der Einw. des Glycerinextraktes von Russula Queletii Fr., wobei das Tyrosin vollständig zu Melanin oxydiert wurde. Im Verlaufe dieser Oxydation tritt eine Spaltung des rac. Tyrosins in d- und l-Tyrosin nicht ein, vielmehr erstreckt sich die oxydierende Wrkg. des Enzyms von Anfang an mit der gleichen Intensität auf die beiden optischen Antipoden. Ebensowenig sind in dem Russulaextrakt 2 enantiomorphe Tyrosinasen enthalten. Hinsichtlich der Wrkg. der Tyrosinase auf das Tyrosin besteht also keine stereochemische, sondern, wie BERTRAND kürzlich (S. 633) nachgewiesen hat, eine funktionelle Beziehung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 304—6. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Ph. Barbier und **V. Grignard**, *Neue Methode zur Hydratation des Pinens.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 139—41. 5/2. — C. **1908**. I. 734.) DÜSTERB.

Ph. Barbier u. **V. Grignard**, *Über die Terpandicarbonsäure-1,8 und über ein neues dicyclisches Keton.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 1069.) Nachzutragen ist folgendes. Vff. geben dem Trimethyl-1,3,3-dicyclo-1,7,8,4-hexenon-5,2 auch noch die Konstitution:



des *Trimethyl-1,3,3-dicyclo-1,7,8,4-hexenon-4,2.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 142—48. 5/2.) DÜSTERBEHN.

J. Minguin, *Zustand der Camphocarbonate der aliphatischen und aromatischen Amine in Lösung, nachgewiesen durch das Drehungsvermögen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 243; C. **1905**. I. 680.) Die Camphocarbonate der aliphatischen Amine sind in wss. und alkoh. Lsg. nicht oder doch nur in sehr geringem Maße dissoziiert. Ein Überschuß an Amin beeinflußt als Lösungsmittel das Drehungsvermögen nicht. In krystallinischem Zustande wurden erhalten, das Camphocarbonat des Propylamins, F. 110° unter Zers., des Diäthylamins, F. 124°, u. des Butylamins, F. 155°. — Die Camphocarbonate der aromatischen Amine sind dagegen in allen Lösungsmitteln dissoziiert. Das Camphocarbonat des Anilins schm. bei 65° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 287—90. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

G. Bredig u. **R. W. Balcom**, *Kinetik der Kohlensäureabspaltung aus Camphocarbonsäure.* (cf. BREDIG, Biochem. Ztschr. **6**. 283; C. **1907**. II. 1826.) Chemische Kinetik der CO_2-Abspaltung in wss. Lsg. Die Rk.:

$$C_{10}H_{15}O \cdot COOH = C_{10}H_{16}O + CO_2$$

(untersucht im Thermostaten zwischen 78 und 98°) hat in wss. Lsg. ($^1/_{10}$-n.) ein kinetisches Zeitgesetz erster Ordnung; k bei 98,0° 0,00212; Temperaturquotient $(k_T + 10°)/k_T = 3{,}17$, bezw. 3,12. Wasserstoffion wirkt nicht katalytisch. Das *Natriumsalz* zers. sich viel langsamer (k bei 98,0° 0,000063); ein OH'-Ionüberschuß scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit desselben nur wenig herabzudrücken ($^1/_{10}$-n. Lsg. Salz + $^1/_{10}$-n. NaOH: k 0,000045).

Chemische Kinetik der CO_2-Abspaltung in nicht wss. optisch-aktiven Lösungsmitteln. Auch in Benzol ist das Zeitgesetz der Rk. erster Ordnung ($k \cdot 10^5 = 0{,}00848$ bei 98°; Temperaturkoeffizient 3; Zusatz von Campher hat keinen Einfluß), ferner in Anilin ($k \cdot 10^5 = 3250$), Alkohol (mit CaO getrocknet, 1040), Phenetol (736), Äther (302). In Heptan u. Aceton wurde bei 98,0° dagegen kein einfaches Zeitgesetz erster oder zweiter Ordnung erhalten; die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zeigen mit fortschreitender Rk. einen erheblich steigenden Gang (Größenordnung wie in A. und Phenetol). In A. finden zwei Rkk. (CO_2-Abspaltung u. B. von Äthylester) gleichzeitig statt, beide nach einem Zeitgesetz erster Ordnung (Esterbildungskonstante $k_2 \cdot 10^5 = 1020$; $\frac{k}{k_2} = \alpha = 1{,}024$).

Chemische Kinetik der CO_2-Abspaltung optischer Antipoden in aktiven d- oder l-Limonen als Lösungsmittel. Vff. untersuchten Lsgg. von *l*-, sowie von *d-Camphocarbonsäure* in d-, bezw. l-Limonen, ohne in diesen vier stereochemisch verschiedenen (strukturidentischen) Lsgg. Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung auffinden zu können; die Rk. zeigt weder ein einfaches Zeitgesetz erster, noch zweiter Ordnung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 740—51. 7/3. [24/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

G. Bredig und **K. Fajans**, *Zur Stereochemie der Katalyse.* In der Meinung, daß stereochemische Verschiedenheiten (s. vorst. Ref.) sich erst dann kinetisch genügend deutlich ausprägen, wenn zwischen dem optisch-aktiven Katalysator (Lösungsmittel) und dem asymm. Substrat stärkere chemische Affinitäten ins Spiel treten, untersuchten Vff. den *Zerfall der optisch-aktiven Camphocarbonsäuren* in Campher und CO_2 nicht mehr in indifferenten Lösungsmitteln, sondern in Nicotin, bezw. bei Nicotinzusatz. Während die Geschwindigkeitskonstante der CO_2-Abspaltung aus den beiden SS. in Anilin innerhalb der Versuchsfehler dieselbe (mit einem Zeitgesetz erster Ordnung; *l*-S. 0,00663, *d*-S. 0,00676 bei 80°) war, zersetzte sich die *d*-S. in Nicotin um ca. 13% ($k_d = 0{,}00488$, $k_l = 0{,}00434$ bei 70°), in Nitrobenzol mit (1,02 ccm auf 20 ccm) Nicotinzusatz 8% (bei 70° $k_d = 0{,}00302$, $k_l = 0{,}00279$; ohne Nicotin $k_d = 0{,}00033$), in Acetophenon mit Nicotin (1 ccm auf 10 ccm) sogar ca. 17% (bei 70° $k_d = 0{,}00277$, $k_l = 0{,}00233$; ohne Nicotin bei 80° $k_d = 0{,}00128$, $k_l = 0{,}00123$) rascher als die *l*-S. Daraus ergibt sich auch, daß die stereochemischen Verhältnisse bei der Katalyse optisch-aktiver, bezw. asymm. Substrate (Camphocarbonsäure) durch optisch-aktive, bezw. asymm. Katalysatoren (Nicotin) durchaus den stereochemischen Verhältnissen bei der Enzymwrkg. (cf. DAKIN, Journ. of Physiol. **30**. 253; **32**. 199; C. **1903**. II. 199; **1905**. I. 1638) ähneln (intermediäre, vorübergehende „spezifische Bindung" zwischen Katalysator u. Substrat). Ebenso wie bei der Enzymwrkg. läßt sich auch bei der Zers. optisch-inaktiver Camphocarbonsäure bei Ggw. eines asymm. Katalysators (Nicotin) das Auftreten

vorübergehender optischer Aktivität voraussehen. Vermutlich wird die chemische Kinetik asymm.-inaktiver Systeme mit asymm. Katalysator zuweilen die Frage entscheiden lassen, ob im fl. Zustande echte Racemate oder nur Antipodengemische vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 752—63. 7/3. [24/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über das Öl von Tetranthera polyantha var. citrata Nees.* Über dieses Öl ist bereits aus dem Geschäftsbericht von ROURE-BERTRAND FILS (S. 465) berichtet worden. Der Gehalt des Rindenöles an *Citronellal* wird jetzt zu 20% angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 349—50. [17/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. M. W. Grieb, *Verfälschtes Bergamottöl.* Vf. untersuchte zwei Proben *Bergamottöl*, die, aus verschiedenen Quellen stammend, garantiert rein sein sollten. Die Öle hatten $D^{15,5}$. 0,892, resp. 0,875, α_D +17°, resp. +21° 30', Abdampfrückstand bei 100° 2,98%, resp. 3,96%, Estergehalt 33,5%, resp. 30,2%; beide Proben lösten sich im halben Volumen 90%igem A., waren jedoch unl. im zweifachen Volumen 80%igem A. Muster 2 war mit Citronenöl versetzt, Muster 1 war wahrscheinlich mit Terpinylacetat verfälscht worden. (The Chemist and Druggist **72**. 383. 9/3.) HELLE.

H. Duval, *Über die gegenseitige Verdrängung der Kohlenwasserstoffgruppen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion.* Läßt man zum Zwecke der Darst. von p,p-Diacetyldiphenylmethan 45 g Acetylchlorid innerhalb 3—4 Stdn. bei 0° in ein Gemisch von 100 g $AlCl_3$, 120 g CS_2 und 50 g *Diphenylmethan* eintropfen und zers. das Reaktionsprod. alsdann durch Eis, so erhält man neben einer geringen Menge einer nicht näher untersuchten Substanz *Acetophenon*, p,p-Diacetyldiphenylmethan und p-Acetyldiphenylmethan. — *p,p-Diacetyldiphenylmethan*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Krystalle, F. 93°, Kp_9. 259—260°, ll. in Bzl. und h. A., swl. in Lg. und Ä.; *Oxim*, F. 210°. Liefert bei der Einw. von rauchender HNO_3 in Ggw. von konz. H_2SO_4 in der Kälte *Dinitrodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäure*, bei der Oxydation mittels NaOBr *Benzophenondicarbonsäure*. — *p-Acetyldiphenylmethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, Krystalle, F. 39°, Kp_9. 197—198°, sll. in w. A., Ä., u. Bzl., weniger in Lg.; *Oxim*, F. 99,5°. — *Nitroacetyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus dem Acetylderivat und nitrosefreier HNO_3, D. 1,5, in Ggw. von Essigsäureanhydrid, Nadeln, F. 91,5°, l. in Bzl., w. A. u. Ä., wl. in Lg. und k. A.; *Oxim*, F. 162°. — *Aminoacetyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{15}ON$, Krystalle, F. 135,5°, ll. in Aceton und Bzl., l. in A., wl. in Ä. und Lg.; Chlorhydrat, swl. in k. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 341—43. [17/2.*].) DÜSTERBEHN.

G. Schultz und A. Petény, *Über einige Derivate des p-Xylidins.* Bei der Trennung des p-Xylidins vom m-Xylidin mittels Benzaldehyd nach DRP. 71969 entsteht beim *Zerlegen des Benzal-p-Xylidins* mit H_2SO_4 als Nebenprod. *Di-p-amino-di-p-xylylphenylmethan*, $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$. Zur Darst. dieser Base erwärmt man 20 g Benzaldehyd und 50 g p-Xylidin 6 Stdn. mit alkoh. HCl; blaßgelbe Prismen (aus A.), F. 208°; unl. in W., wl. in k., ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä. Durch Lösen in A. und HCl u. Zusatz von Ä. fällt das HCl-Salz; ll. in A. und verd. HCl, wl. in konz. HCl, fast unl. in Ä.; dissoziiert beim Kochen mit W., worin es swl. ist. — Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.*, $C_{27}H_{30}O_2N_2$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 217°. — *Benzoylverb.*, $C_{37}H_{34}O_2N_2$, aus der Base mit Benzoesäureanhydrid bei 140°; weiße Krystalle (aus A.), F. 249—250°. — Salpetrige S. liefert ein Phenol vom F. 162°;

Acetylverb., $C_{27}H_{28}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(CH_3)_2(OCO \cdot CH_3)]_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 158°.

Analog entsteht durch 6-stdg. Kochen von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. p-Xylidin in alkoh. HCl am Rückfluß *Di-p-amino-di-p-xylyl-m-nitrophenylmethan*, $C_{33}H_{35}O_2N_3$ = $(NO_2)^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2]_2$; gelbliche Nadeln aus Bzl. mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6, F. 216°, oder feine, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 227°. — *Diacetylverb.*, $C_{37}H_{39}O_4N_3$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 232°; unl. in W., wl. in k., ll. in sd. A., wl. in Ä. — *Dibenzoylverb.*, $C_{37}H_{35}O_4N_3$, lange Nadeln (aus A.), F. 261—262°; unl. in W., wl. in k., ll. in h. A. — Di-HCl-Salz der Base, entsteht durch Fällen der Lsg. in alkoh. HCl mit Ä. — *Di-p-amino-di-p-xylyl-p-nitrophenylmethan*, $C_{33}H_{39}O_4N_3$ = $(NO_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)]_2$, entsteht durch mehrstdg. Kochen von p-Xylidin mit p-Nitrobenzaldehyd in alkoh. HCl; Prismen mit Krystallbenzol, F. 162°; aus A. Krystalle vom F. 237°. — Di-HCl-Salz: gelbliche Blättchen, fast unl. in W., ll. in verd., wl. in konz. HCl. — *Diacetylverb.*, $C_{37}H_{39}O_4N_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 192°. — *Dibenzoylverb.*, blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 258—259°. (Journ. f. prakt. Ch. 76. 331—36. 12/10. [22/8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) HÖHN.

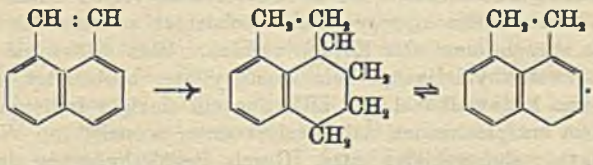
A. Bistrzycki u. **August Landtwing**, *Über die Abspaltung von Kohlenoxyd beim Erhitzen von Acylchloriden.* (Vgl. S. 19.) Die Verwendung von H_2SO_4 bei der CO-Abspaltung aus Carbonsäuren etc. erschwert öfters wegen eintretender Sulfurierung die Isolierung u. Charakterisierung der hinterbleibenden Prodd. Ein guter Ersatz für die H_2SO_4 ist ein Gemisch von Phosphoroxy- und -pentachlorid; dieses eliminiert zwar selten direkt CO aus SS., jedoch spalten viele der damit zunächst erhaltenen Acylchloride beim Erhitzen für sich CO ab. Die CO-Abspaltung mit H_2SO_4 verläuft bei tertiären SS. leichter und glatter als bei primären und sekundären; ähnliches scheint für den Zerfall der Acylchloride durch Erhitzen zu gelten.

Triphenylacetylchlorid, $C_{20}H_{15}OCl$ = $(C_6H_5)_3C \cdot COCl$, entsteht durch ca. 20 Min. langes, gelindes Sieden von Triphenylessigsäure mit 1 Tl. PCl_5 und 5 Tln. $POCl_3$; farblose Prismen (aus Lg.), F. 128—129°. Es spaltet bei 170—180° quantitativ CO ab, aber keine HCl; zurück bleibt *Triphenylchlormethan*. — Mit sd. CH_3OH gibt das Chlorid den *Methylester*, F. 182°. — *Diphenyl-p-tolylacetylchlorid*, $C_{21}H_{17}OCl$ = $(C_6H_5)_2C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COCl$, analog aus Diphenyl-p-tolylessigsäure mit PCl_5 u. $POCl_3$; farblose Krystallaggregate (aus Lg.), F. 89—90°. Die CO-Abspaltung beginnt bei ca. 120°; beim Erhitzen bis ca. 200° entweicht neben CO quantitativ HCl. Im Rückstand ist vermutlich *ms-p-Tolylfluoren*. — *Methyldi-p-tolylacetylchlorid*, $C_{17}H_{17}OCl$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot COCl$, wie oben dargestellt; farblose Täfelchen oder Prismen (aus Lg.), F. 54,5—55,5°. Es ist gegen k. W. recht beständig, wird z. B. durch 4-tägiges Stehen mit W. bei Zimmertemperatur nur in sehr geringem Maße verseift. Bis ca. 115° spaltet es etwas, bei ca. 180° stürmisch, bei 220° quantitativ CO, zugleich HCl ab; zurück bleibt *as-Di-p-tolyläthylen*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH_2$. — Bei *Diphenylchloracetylchlorid*, $(C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$, beginnt die CO-Abspaltung um ca. 200° und kann bei ca. 280° zu Ende geführt werden. Zugleich entweicht nicht ganz die Hälfte des Chlors als HCl. — *Diphenylacetylchlorid*, $C_{14}H_{11}OCl$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot COCl$, aus Diphenylessigsäure mit PCl_5 und $POCl_3$, bildet farblose, rhombenförmige Täfelchen (aus Lg.), F. 56—57°. Die CO-Entw. ist bis 200° nur gering u. erreicht ihr Ende bei ca. 255°; zugleich wird annähernd die theoretische Menge HCl abgespalten. — Als Beispiel eines primären Säurechlorids wurde *Palmitylchlorid* erhitzt, das bis 275° ein brennbares Gas nur in Spuren, wohl aber HCl abspaltet.

Triphenylacetamid, $C_{20}H_{17}ON$ = $(C_6H_5)_3C \cdot CONH_2$, entsteht aus dem Chlorid durch 3-tägige Einw. von konz. wss. NH_3; farblose, mkr., flache Prismen (aus

Toluol, minder gut aus Chlf.-Lg.), F. 238°; l. in konz. H_2SO_4 mit grünstichig gelber, beim Erhitzen bräunlichorange werdender Farbe. Es gibt unter 300° nur sehr wenig CO ab. — *Triphenylessigsäuremethylester* liefert bis 250° weder CO, noch C_2H_4. — *Tritolylessigsäure* (cf. SCHMIDLIN, HODGSON, S. 844) wurde von BISTRZYCKI und A. BLASER in guter Ausbeute aus p_2-Dimethylbenzilsäure und Toluol erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 686—92. 7/3. [24/2.] Freiburg (Schweiz). I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

M. Padoa und **U. Fabris**, *Über die Gleichgewichte der Hydrogenation.* Bekanntlich ist auf den Verlauf der katalytischen Rk. von SABATIER u. SENDERENS (vgl. Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation etc.) die Temperatur von größtem Einfluß; so herrscht z. B. bei 200 u. 150°, bezw. bei noch niederer Temperatur im allgemeinen die Neigung zur Bindung des H vor, bei höherer Temperatur kann dagegen die Abspaltung des vorher gebundenen H eintreten. Vff. haben zunächst folgende Vorstudien gemacht, um die Gleichgewichte der Hydrogenation näher verfolgen zu können. I. Anthracen. GODCHOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 604; C. **1904**. II. 1573) erhielt mit diesem nach der katalytischen Methode bei 250° ein Tetrahydrür und bei niederer Temperatur höhere Hydrierungsprodd. Bei 300 bis 330° entsteht nach den Vff. ein Gemisch des *Tetrahydrürs* mit geringen Mengen eines naphthalinartig riechenden Öles (*Pikrat* desselben, F. 146°); der Anthracenring scheint (vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 921; C. **1907**. II. 612) also nicht erhalten geblieben zu sein. II. Naphthalin bleibt bis gegen 300° gegen Ni und H beständig, während es bekanntlich bei 200° in *Tetrahydronaphthalin* übergeht. Letzteres gibt bei 300° über Ni u. H nur H, so daß also es sich hierbei um die umkehrbare gleichförmige Rk: $C_{10}H_8 + 2H_2 \underset{\text{bei } 300°}{\overset{\text{bei } 200°}{\rightleftharpoons}} C_{10}H_{12}$ handelt. III. Inden verändert sich bei 300° mit Ni u. H nicht, bei 250° liefert es *Hydrinden* u. geringe Mengen höher sdd. Kondensationsprodd. Bei 300° gibt Hydrinden H gemischt mit gasförmigen KW-stoffen, ferner geringe Mengen Inden neben unverändertem Hydrinden. IV. Acenaphthen liefert bekanntlich bei 200° Tetrahydroacenaphthen, dieses gibt über Nickel bei 300° ebenfalls H und größere Mengen gasförmiger KW-stoffe; neben unverändertem Tetrahydroacenaphthen entsteht etwas Acenaphthen. *Dehydroacenaphthen* ließ sich mit Ni aus Acenaphthen nicht gewinnen, wurde aber durch Überleiten der Acenaphthendämpfe über auf Dunkelrotglut erhitztes Bleioxyd dargestellt. Bei 250° gibt Dehydroacenaphthen *Tetrahydroacenaphthen*, identifiziert durch das *Pikrat*, F. 152—153°, bezw. (bei dem zum Vergleich direkt aus dem Acenaphthen dargestellten Prod.) 150—151° sowie *Additionsverb.* mit *Pikrylchlorid*, F. 80—81°, bezw. 82—83°. Einen Überblick über das Verhalten des Acenaphthens gibt das folgende Schema:



Vff. gedenken ihre Unterss. fortzusetzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 111—15. 2/2.) ROTH-Cöthen.

James Lavaux, *Gleichzeitige Bildung der Dimethylanthracene-1,6 und -2,7 bei der Einwirkung von CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und $C_2H_2Br_4$ auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$.* (Forts. von S. 1184.) Vf. erklärt den Mechanismus, welcher bei der B. der

Dimethylanthracene zur vorzugsweisen, gleichzeitigen Entstehung der 1,6- und 2,7-Isomeren führt. — Für die Rk. zwischen CH_2Cl_2 und Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ ist dieser Mechanismus bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 687; C. **1907**. I. 167) vom Vf. erklärt worden. — Ähnlich verläuft auch die B. dieser Isomeren bei der Einw. von $CHCl_3$ auf Toluol. $CHCl_3$ ersetzt nacheinander seine Chloratome gegen Tolyl, wobei intermediär Ditolylchlormethan, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht. Es darf angenommen werden, daß auch hier, wie bei der Einw. des CH_2Cl_2, vorzugsweise solche Isomere gebildet werden, deren Methylgruppen sich in s. Stellung befinden. Das Ditolylchlormethan ersetzt dann entweder sein Chloratom weiter gegen Tolyl unter B. von Tritolylmethan, welches durch das $AlCl_3$ teilweise zu Ditolylmethan zers. wird, oder es reagiert auf ein zweites Mol. $CHCl_3$ unter B. eines Dichloranthracens, $CH_3 \cdot C_6H_3 < (CHCl)_2 > C_6H_3 \cdot CH_3$. Dieses Dichlordimethylanthracen geht alsdann unter Verlust von 2 Cl in Dimethylanthracen über. Chloriert wird dabei wahrscheinlich das CS_2. Prüft man alle Bindungsmöglichkeiten bei den s. Ditolylchlormethanen, so erkennt man, daß nur die 1,8-, 1,6- und 2,7-Dimethylanthracene entstehen können, von denen sich das erste auch hier nur in sehr geringer Menge bildet. Der von Elbs und Wittig beschriebene Körper vom F. 215—216° ist in der Tat ein mit etwas β-Methylanthracen verunreinigtes Gemisch von 1,6- und 2,7-Dimethylanthracen, welches gereinigt bei 225° schm. Bei der Rk. zwischen $CHCl_3$ und Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ bildet sich infolge der Einw. von $AlCl_3$ auf CS_2 etwas H_2S.

Zur Erklärung der B. des 1,6- und 2,7-Dimethylanthracengemisches bei der Einw. von $C_2H_2Br_4$ auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ nimmt Vf. an, daß bei dem Austritt der Bromatome intermediär Dibromditolyläthane, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CHBr_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, u. zwar auch hier wieder vorzugsweise die s. (o,o-, m,m- u. p,p-)Isomeren entstehen. Gehen dieselben unter Verlust von 2 HBr in Dimethylanthracene über, so können auch hier nur die 1,8-, 1,6- und 2,7-Isomere entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 345—48. [17/2.*].) Düsterbehn.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Über einige Salze, Ester und Anilinderivate der Hämatinsäuren, sowie über Kondensationsprodukte ihrer Ester.* In dem Bestreben, von einem Ester der Hämatinsäure bis zu Körpern zu gelangen, die zum Hämatin selbst wieder nähere Beziehungen haben konnten, studierte Vf. die *Esterifizierungsverhältnisse bei den Hämatinsäuren*. Was zunächst die Einführung von Methyl- und Äthylgruppen betrifft, so erfolgt diese nicht mit gleicher Leichtigkeit. So bildet das neutrale Silbersalz, $C_8H_7Ag_3O_6$, durch Behandlung mit Jodmethyl glatt den *Trimethylester* (Liebigs Ann. **315**. 204; C. **1901**. I. 745), mit Jodäthyl hingegen ein unscharf siedendes Estergemenge, aus denen der Triäthylester allerdings herausfraktioniert werden konnte. Bei der Esterifizierung mittels S. und A. wurde ebenfalls der neutrale Trimethylester immer erhalten, das Auftreten des Triäthylesters hingegen nicht beobachtet, sondern das eines *Diäthylesters*, der sich wie ein neutraler Körper verhielt. Was die sauren Ester betrifft, so wurde bei den Methylderivaten kein Dimethylester beobachtet, auch entstand bei der Einw. von Methylalkohol und HCl nur ein einziges Individuum, $C_9H_{12}O_6$, während bei dem entsprechenden Äthylderivat unter Austritt von W. ein Doppelmolekül, $C_{20}H_{26}O_{11}$, sich gebildet hatte. Durch die Methylierung des einen Carboxyls wird demnach die Neigung der Hämatinsäure, $C_8H_{10}O_6$ (die nur in Form des Anhydrids erhalten werden kann), zur Wasserabspaltung vermindert; nach der Äthylierung äußert sie sich hingegen so, daß 2 Moleküle Ester unter Wasseraustritt zusammentreten.

Neben diesen, mit einer Sodalsg. wasserl. Salze gebenden Estern waren jedesmal scheinbar neutrale Prodd., der *Methyl-, resp. Äthylester* des Anhydrids, $C_9H_{10}O_5$,

resp. $C_{10}H_{12}O_5$, entstanden. Was die Konstitution der Anhydridester, resp. der sauren Ester anlangt, so ist es am nächstliegendsten, anzunehmen, daß die Veresterung am Carboxyl 3 einsetzt, während zunächst die Anhydridgruppe erhalten bleibt; diese wird allmählich gesprengt unter B. der sauren Monoalkylester, während die Carboxyle 1 und 2 verhältnismäßig schwer alkyliert werden, bei der Methylierung, unter B. des neutralen Trimethylesters, zugleich betroffen werden, bei der Äthylierung hingegen die eine Carboxylgruppe schwerer als die andere verestert wird. Alle die gewonnenen Ester lassen sich leicht wieder verseifen. — Die Ammoniakanlagerungsprodd. der Monoester des Anhydrids gestatten glatt (mittels Dest. unter vermindertem Druck), von der S. $C_8H_8O_5$ zur S. $C_3H_9O_4N$ zu gelangen. Auch die Überführung des Imids in das Anhydrid läßt sich mit Hilfe der Ester vorteilhaft ausführen: Das Imid der dreibasischen Hämatinsäure läßt sich durch HCl und A. sehr leicht verestern, beim Schütteln des Esters mit wss. NH_3 entsteht das Diammoniumsalz von $C_8H_9RO_6$, so daß nach Ansäuern mit H_2SO_4 Ä. den Ester von $C_8H_{10}O_6$ extrahiert, der sich dann leicht zur S. verseifen läßt. Die gleichen Ester von $C_8H_9O_4N$ entstehen auch bei Behandlung des Ag-Salzes mit JCH_3, resp. BrC_2H_5; ein Dialkylderivat von $C_8H_9O_4N$ war rein nicht direkt, hingegen der Monomethylester krystallisierbar gewinnbar. Häufig bildet sich ein zweites Ag-Salz $C_8H_9Ag_2O_5N$; dies läßt sich schwerer als das wasserärmere Salz verestern und gibt auch kein Diäthylderivat. Kondensationsverss. mit Natriumäthylat haben die Möglichkeit einer Kondensation gezeigt, aber nicht, wie diese verläuft. Anlagerung von Anilin an das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_8O_5$, vollzieht sich in äth. Lsg. höchstwahrscheinlich so, daß zunächst 3 Moleküle der Base gebunden werden; das in Ä. l. primäre Prod. verwandelt sich bei wenig erhöhter Temperatur zum Teil in das in Ä. wl. *Monoanilinsalz eines Hämatinsäureanilids*, $C_{20}H_{22}O_5N_2$, zum Teil in das in Ä. wl. *Hämatinsäureanilid*, $C_{14}H_{15}O_5N$. Beide Körper gehen beim Erhitzen über 100° durch Wasserabgabe in das in Ä. ll. *Hämatinsäureanil*, $C_{14}H_{13}O_4N$, über. Ganz ähnlich verhält sich der saure Monomethylester der Hämatinsäure gegen Anilin. Der Ester des Anils läßt sich durch 10%ig. H_2SO_4 zu dem Hämatinsäureanil verseifen.

Experimenteller Teil. Salze des Imids der dreibasischen Hämatinsäure. Ka-Salz, $C_8H_8KO_4N$. Aus h., 90%ig. A. schwach gelbliche Nadeln; Zers.-Punkt 212°. — Pb-Salz. Mkr. Oktaeder von basischem Salz durch Fällung der wss. Lsg. des Imids mit Bleiessig erhalten. — Ag-Salz, $C_8H_9Ag_2O_5N$. — Die Verseifung des Imids, $C_8H_9O_4N$, kann auch sehr glatt durch Barytwasser erfolgen. — Methylester der dreibasischen Hämatinsäure. (Nach Verss. von F. Lacour.) Der *saure Monomethylester*, $C_9H_{12}O_6$. Kp_{11}. 173—176°. Mol.-Gew. 201; 195. *Ca-Salz*, $C_9H_{10}CaO_6$, ll. in k. und h. W., glänzende Blättchen. *Ag-Salz*, $C_9H_{10}Ag_2O_6$, weißes, amorphes Pulver. Der in wasserfreiem Ä. gel. Ester addiert 2 Mol. NH_3. $C_9H_{18}O_6N_2$. — Monomethylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure, $C_9H_{10}O_5$; wird der äth. Lsg. des Estergemisches durch Soda nicht entzogen. Durch Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. entsteht das NH_3-Anlagerungsprod., $C_9H_{16}O_5N_2$, weiße, sehr hygroskopische M. Beim Lösen wird W. addiert unter B. des Diammoniumsalzes. — Trimethylester der dreibasischen Hämatinsäure, $C_{11}H_{16}O_6$. Kp. 300—301°, Kp_{10}. 165—167°, Mol.-Gew. 212, 232. Äthylester der dreibasischen Hämatinsäure. Der *saure Monoäthylester*, $C_{10}H_{14}O_6$, und sein Anhydrid, $C_{20}H_{26}O_{11}$. Kp_{10}. 165°, Kp_{14}. 171°, Kp_{17}. 177—179°. — Ca-Salz, $C_{10}H_{12}CaO_6$, leichter l. in k., als in h. W. Blättchen. *Pb-Salz*, $C_{10}H_{12}PbO_6$. *Ag-Salz*, $C_{10}H_{12}Ag_2O_6$, mkr. Nadeln, *Barium-Strontium*-Salz. — *NH_3-Anlagerungsprod.*, $C_{20}H_{38}O_{11}N_4$, weiße, hygroskopische M. Äthylester des An-

hydrids der dreibasischen Hämatinsäure, $C_{10}H_{12}O_6$, nur als NH_3-Anlagerungsprod. erhalten, $C_{10}H_{16}O_6N_2$; kleine Blättchen. Zers.-Punkt 105—110°, wl. in A., ll. in W., daraus das Ammoniumsalz in rhomboedrischen Krystallen; nicht hygroskopisch. — Diäthylester der dreibasischen Hämatinsäure, $C_{12}H_{18}O_6$. Kp_{15}. 179—180°. Mol.-Gew. 206, 251. Salze ließen sich daraus nicht herstellen. Triäthylester der dreibasischen Hämatinsäure, $C_{14}H_{22}O_6$. Kp_{19}. 191°. Die Umsetzung aus dem Ag-Salz ist keine glatte; Zers. schon bei Zimmertemperatur. Methylester des Imids der dreibasischen Hämatinsäure, $C_9H_{11}O_4N$. Kp. 64°. Bei der Darst. geht man am besten von den NH_3-Anlagerungsprodd. des Methylesters der S. $C_6H_{10}O_6$, oder deren Anhydrid aus. Äthylester des Imids der dreibasischen Hämatinsäure, $C_{10}H_{13}O_4N$. Kp_{10}. 195°. Kp_{12}. 198°. Kp_{16}. 205°.

Bei den Verss. über intramolekulare Kondensation der Ester der Hämatinsäure (nach Verss. von F. Lacour) mittels Natriumäthylat konnte mit recht geringer Ausbeute ein krystallisierter Körper, $C_{18}H_{20}O_{10}$, mit F. 146° (entstanden unter Austritt von nur 1 Molekül A.) erhalten werden, ferner ein anderer Körper, $C_{48}H_{40}O_{26}$ (Kp_{14}. 175—178°), ließ sich durch verd. H_2SO_4 wieder bis zur Hämatinsäure verseifen. — Bei der Anlagerung von Anilin an die Hämatinsäure (1 g $C_6H_8O_5$ in 30 g wasserfreiem Ä. gel. mit 3 g Anilin) bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, $C_{30}H_{32}O_5N_2$, F. 86—87°. Durch Kochen mit W. wird 1 Mol. Anilin abgespalten, und es entsteht der Körper $C_{14}H_{15}O_5N$, aus h. W. glänzende Schuppen, F. 110°. Bei weiterem Kochen von $C_{30}H_{32}O_5N_2$ mit W. führt unter Wasseraustritt zu $C_{14}H_{13}O_4N$, aus Wasser zu Rosetten vereinigte Nadeln, F. 120°, in Ä. ll. — Bei dem Monomethylester, $C_9H_{12}O_6$, werden zunächst 2 Mol. Anilin salzartig angelagert, bei 80° tritt Abspaltung von Anilin u. W. ein, so daß der *Methylester des Hämatinsäureanilids*, dann der des *Hämatinsäureanils* sich bildet. Das Ammoniumsalz des Monomethylesters des Hämatinsäureanilids, $C_{15}H_{20}O_5N_2$, weißes, hygroskopisches, amorphes Pulver, Zers. bei 132—133° unter starkem Aufschäumen. Der *Monomethylester des Hämatinsäureanils*, $C_{15}H_{15}O_4N$, aus Ä. Prismen. F. 47—48°. — Durch Verseifen mit 10%ig. NaOH entsteht daraus Hämatinsäure, 2%ig. NaOH oder 10%ig. H_2SO_4 führen den Ester nur in das Anil der Hämatinsäure über. — Über nähere Einzelheiten, namentlich bezüglich der Darstellungsmethoden, cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 501—47. 17/2. [20/1.] Stuttgart. Chem. Inst. der K. tierärztl. Hochschule.) Rona.

G. Schultz und L. Hauenstein, *Beiträge zur Kenntnis des Carbazols.* Unters. der bei der *Sulfurierung des Carbazols* entstehenden Prodd. Carbazol sulfuriert sich sehr leicht u. geht, in konz. H_2SO_4 gel., bereits bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in Sulfosäure über; der größte Teil bleibt jedoch unverändert. Beim 6 bis 7-stdg. Sulfurieren von 20 g Carbazol mit 12,5 g H_2SO_4 (D. 1,84) bei 70—75° bleibt ebenfalls ein großer Teil unverändert; es entstehen dabei erhebliche Mengen Disulfosäure und etwas Trisulfosäure.

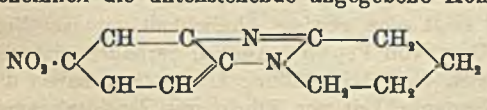
Carbazoldisulfosäure, $C_{12}H_7N(SO_3H)_2$, bildet, über das Ba-Salz gereinigt, eine kompakte, durchscheinende, schon beim Kp. des Acetons schm. M.; sie färbt sich rasch oberflächlich bläulich, ist sll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Chlf. und Acetessigester. Gibt mit Resorcin eine braune Schmelze, beim Schmelzen mit Oxalsäure einen blauen, in W. l. Farbstoff. Die SO_3H-Gruppen sind sehr schwer durch OH ersetzbar; erst mit der 12-fachen Menge KOH und bei 300—320° erfolgt Rk. Durch Dest. des K-Salzes mit KCN oder Ferrocyankalium entsteht Carbazol. — $K_2 \cdot C_{12}H_7N(SO_3)_2$, aus dem Ba-Salz mit K_2SO_4; Nädelchen, sll. in W., daraus durch A. fällbar. — $Na \cdot C_{12}H_7O_6NS_2$, weißes Pulver (aus W.-A.), sll. in W., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $Ba \cdot C_{12}H_7O_6NS_2 + 3H_2O$, weiße Nädelchen (aus W.), wl. in k., sll. in h. W., unl.

in A. Aus der stark verd., schwach fluorescierenden wss. Lsg. durch A. als weiße Gallerte fällbar. Verliert im Exsiccator 2 Mol. W., das 3. entweicht bei 180 bis 190°. — *Carbazoldisulfochlorid*, $C_{12}H_7N(SO_2Cl)_2$, aus dem K-Salz mit PCl_5 auf dem Wasserbad; schwach braungelb, kaum l. in k. W., sll. in A., Ä., Aceton, schwerer in Essigester, Bzl., Toluol u. Chlf. — *Carbazoldisulfamid*, $C_{12}H_7N(SO_2NH_2)_2$, entsteht durch 2-stdg. Erhitzen des Chlorids mit konz. NH_3 im Rohr auf 120—140°; farblose Nädelchen oder dreieckige Krystalle (aus Acetonwasser), F. 220—225°) unter Zers.

Durch Nitrieren des carbazoldisulfosauren K mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbad entsteht das K-Salz einer *Tetranitrocarbazolmonosulfosäure*; hellgelbe Nadeln. — Das K-Salz der *Nitrocarbazoldisulfosäure*, $C_{12}H_6N(NO_2)(SO_3H)_2$, entsteht durch $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Erhitzen von carbazoldisulfosaurem K in 60 g W. mit 3 g 65,3%ig. HNO_3 in 20 g W.; hellgelbe Nädelchen (aus W.) mit $3H_2O$, sll. in W. mit hellgelber Farbe, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Färbt Wolle im sd. Bad ähnlich wie Naphtholgelb. — Durch 2-stdg. Einleiten von H_2S in eine ammoniakal. Lsg. entsteht das saure K-Salz der entsprechenden *Aminocarbazoldisulfosäure*, $KO_3S \cdot C_{12}H_6N(NH_2)(SO_3H)$; farblose, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.) mit $3H_2O$, wird durch Trocknen bei 120° grau; kaum l. in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit HNO_3 eine Diazoverb., die mit β-Naphthol einen in roten Nädelchen krystallisierenden, Wolle im sd. Bad rot färbenden Farbstoff liefert. — Das K-Salz der *Carbazoltrisulfosäure* bildet weiße Nadeln (aus W.-A.) mit 3 Mol. H_2O, die erst bei 190—195° völlig entweichen; sll. in W., unl. in organischen Medien.

Bei Wasserbadtemperatur ist Carbazol mit konz. H_2SO_4 völlig sulfurierbar. Eine fast quantitative Ausbeute an Mononitrodisulfosäure erhält man durch $^1/_2$-stdg. Sulfurieren von 20 g Carbazol mit 56 g konz. H_2SO_4 (D. 1,84) auf dem Wasserbad, Versetzen der abgekühlten Lsg. mit einem Gemisch von 11,6 g konz. H_2SO_4 und 11,6 g konz. HNO_3 u. nochmaliges $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad. Durch Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in gesättigte KCl- oder NaCl-Lsg. scheidet sich das entsprechende Salz hellgelb ab. Beide Salze sind l. in W., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das K-Salz bildet gelbe Nadeln (aus h. W.), das Na-Salz mkr. Nädelchen. Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakal. Lsg. des K-Salzes entsteht das saure K-Salz der Aminodisulfosäure; mkr. weiße Nädelchen (aus h. W.); die Diazoverb. gibt mit β-Naphthol einen roten, mit α-Naphthylamin einen violetten Farbstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 336—49. 12/10. [21/8.] 1907. München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

L. Spiegel u. H. Kaufmann, *Über die Reduktion des Dinitrophenylpiperidins.* II. Mitteilung. Durch Reduktion des Dinitrophenylpiperidins haben SPIEGEL u. UTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2631; C. **1906**. II. 1200) das *Diaminophenylpiperidin* und die beiden *Monoaminonitrophenylpiperidine* erhalten. Die Vff. haben das Darstellungsverf. dieser Verbb. verbessert. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl wurde als weiteres Prod. eine *Verb.* $C_{11}H_{11}O_2N_3$ aufgefunden, der wahrscheinlich die untenstehende angegebene Konstitutionsformel zukommt. Sie wird



auch durch Oxydation des 4-Nitro-2-aminophenylpiperidins mittels CAROscher Säure erhalten. Verss., vom o Nitro-, bezw. o-Aminophenylpiperidin ausgehend, zu einfacheren Vertretern dieser neuen Körperklasse zu gelangen, waren bisher erfolglos. Aus Verss. über das Verhalten des Piperidins zu einfachen Nitrosokörpern ergab sich, daß jenes als Reduktionsmittel wirkt; so führt es bei niederer Temperatur (5°) das Nitrosobenzol in Azoxybenzol, beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder im Rohr auf 100° in Azobenzol über. — Die Verbindung

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ gab mit Benzoylchlorid und KOH eine *Verb.* $C_{18}H_{17}O_4N_3$, die nach ihren Zus. u. ihren Eigenschaften das durch Aufspaltung zu erwartende *Benzoylaminonitrophenylpiperidon* sein könnte. Neben diesem Körper wurde in größerer Menge eine *Dibenzoylverb.* $C_{25}H_{19}O_4N_3$ erhalten, aus der sich durch Abspaltung einer Benzoylgruppe eine *Verb.* $C_{18}H_{15}O_3N_3$ von Ketoncharakter gewinnen ließ.

Bei der Darst. des *Dinitrophenylpiperidins* aus Piperidin u. Chlordinitrobenzol wird zweckmäßig das zur Bindung der HCl erforderliche zweite Mol. Piperidin durch eine alkoh. Lsg. von Na-Äthylat ersetzt. — Durch Modifikation des früheren Reduktionsverf. mittels $SnCl_2$ konnte die Ausbeute etwas gesteigert u. die Reinigung des Nitroaminokörpers erleichtert werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — Das *Bz-4-Nitrobenzimidazoperidin* (s. Formel) bleibt beim Lösen des bei der Reduktion erhaltenen Sn-Doppelsalzes in NaOH u. Ausschütteln der erhaltenen Lsg. mit Ä. als ein in beiden Lösungsmitteln unl. Produkt zurück; Krystalle aus Bzl. oder A., F. 219—220°, fast unl. in Ä., Aceton, Lg., wl. in A. und Bzl. — Chlorhydrat. Stufenförmige Krystalle. — Für das obiger Verb. zugrunde liegende tricyclische System wird die Bezeichnung „*Benzimidazoperidin*" vorgeschlagen. — Das Azoperidin wird auch beim Hinzufügen einer Lsg. von H_2O_2 in konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. des 4-Nitro-2-aminodiphenylpiperidins in konz. H_2SO_4 erhalten. — Zur Benzoylierung wird die Nitroverb. mit 15%ig. KOH und Benzoylchlorid verrieben. Leitet man in die alkalische, filtrierte Lsg. CO_2 ein, so scheidet sich die *Verb.* $C_{18}H_{17}O_4N_3$, das vermutliche *Nitrobenzoylaminophenylpiperidon*, ab; Nadeln aus Bzl., F. 196°, l. in konz. Mineralsäuren und Alkalien, unl. in verd. Mineralsäuren u. in Essigsäure; wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 120—130° teilweise gespalten. — Als Hauptprod. der Benzoylierung findet sich in dem ungelösten Rückstande die *Dibenzoylverb.* $C_{25}H_{19}O_4N_3$; schwach gelbgrüne Krystalle aus Bzl. + Lg., schm. unscharf bei 188°. Beim Erhitzen mit HCl (D. 1,124) im Rohr auf 120—130° wird die Dibenzoylverb. in Benzoesäure u. die *Verb.* $C_{18}H_{15}O_3N_3$ gespalten; Nadeln aus Bzl., F. 178°. — Oxim, $C_{18}H_{16}O_3N_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 226°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 679—85. 7/3. [26/2.] Berlin. Chem. Abt. d. Pharm. Inst.)

SCHMIDT.

Ph. Barbier und **P. Sisley**, *Synthese des symmetrischen Phenylanilinophenosafranins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 148—50. 5/2. — C. **1908**. I. 532.)

DÜSTERBEHN.

Martin H. Fischer und **Gertrude Moore**, *Das Quellen des Fibrins.* Der Einfluß von verschiedenen SS., Salzen und Nichtelektrolyten auf das Quellungsvermögen des Fibrins wurde von Vff. an einem Prod., das mit $^1/_{10}$-n. HCl behandelt und dann neutral ausgewaschen war, festgestellt. Es wurden immer 0,25 g Fibrin mit 20 ccm Fl. in gleichgroße Reagensgläser von 1,7 cm Durchmesser gebracht u. die Höhe der gequollenen Fibrinsäule bestimmt. Das Maximum der Quellung trat meistens nach 1 Stunde ein. In SS. quoll das Fibrin stärker als in W. Mit der Zunahme der Säurekonzentration stieg die Intensität der Quellung. Salze bewirken eine Abnahme der Quellbarkeit, die ebenfalls von der Salzkonzentration abhängig ist. Der Einfluß der Salze scheint eine Wrkg. der Ionen zu sein. Die Einw. der SS. auf die Quellbarkeit des Fibrins zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Einfluß der SS. auf die Proteolyse bei Ggw. von Pepsin. Ähnlich verhalten sich die Salze, denn diejenigen, die am stärksten die Fibrinquellung herabsetzen, haben die größte verzögernde Wrkg. auf die Verdaulichkeit von Fibrin mit Pepsinsalzsäure. Die Wasserabsorption durch die Muskeln scheint denselben Gesetzen zu folgen, wie die Wasserabsorption der Kolloide überhaupt. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 330 bis 342. 1/11. 1907. Oakland School of Medicine. FRANK B. YOAKUM Lab.) BRAHM.

Lawrence J. Henderson u. **F. N. Brink**, *Die Kompressibilitäten von Gelatine-*

lösungen und von Muskelsubstanz. Die Kompressibilität von Protoplasma und von kolloidalen Lsgg. ist noch nie untersucht worden. Die Vff. füllen diese Lücke mit dem App. von RICHARDS (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 512; C. **1907**. II. 1142) aus. Es ergab sich, daß die Kompressibilität von Kaninchenmuskeln und von Gelatinelsgg. ein wenig kleiner ist als die von W., u. zwar um so kleiner, je konzentrierter die Gelatinelsgg. sind. Eine Druckänderung beeinflußt die Kompressibilität etwa in der gleichen Weise wie bei den einfachen Stoffen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 248—54. 2/3. Chem. Lab. of HARVARD College.) SACKUR.

Physiologische Chemie.

Frederick B. Power u. **Frank Tutin**, *Chemische Untersuchung der Grindelia.* Teil II. (Forts. von Abhandlungen Nr. **57**; C. **1906**. II. 1632.) Der in PAe. l. Anteil des Harzes von Grindelia besteht zum großen Teil aus einem Gemisch fl. SS., die meistens optisch-aktive, ungesättigte, cyclische Verbb. sind; einige scheinen aromatische Oxysäuren zu sein. Eine kleine Menge Cerotinsäure und wahrscheinlich auch Palmitinsäure konnte isoliert werden. Die früher erwähnten großen Mengen NH_3, die beim Kochen des PAe.-Extraktes des Harzes mit alkoh. KOH beobachtet wurden, stammen aus dem im Extrakt vorhandenen Chlorophyll. Neben den bereits beschriebenen Anteilen des nichtsauren Teiles des Harzes wurde noch eine geringe Menge eines KW-stoffes und ein Gemisch von Estern, wahrscheinlich des Glycerins, und ähnlicher SS., die auch in freier Form vorhanden sind, beobachtet. Der äth. Extrakt enthält neben großen Mengen amorpher Stoffe eine kleine Menge eines farblosen Alkohols $C_{17}H_{28}O_2$ oder $C_{22}H_{38}O_4$, Tafeln aus Eg., F. 256—257°, swl. in den meisten Mitteln, Acetylderivat, F. 161°, und eines gelben, phenolartigen Körpers, $C_{14}H_{12}O_5$, gelbe Prismen aus Essigester, F. 227—228°, Acetylderivat, F. 154°. (Abhandlungen d. WELLCOME Chemical Research Laboratories Nr. **75**. 1—8. [September 1907.] London. Sep. vom Vf.) FRANZ.

H. M. Gordin, *Marrubiin.* Aus dem Andorn (Marrubium vulgare L.) ist von verschiedenen Autoren (HARMS, Arch. der Pharm. **83**. 144; **116**. 141; KROMAYER, Arch. der Pharm. **108**. 258; HERTEL, Amer. Journ. Pharm. **1890**. 273; MORRISON, ibid. **1890**. 327; MATUSOW, ibid. **1897**. 201) auf verschiedene Weise ein *Marrubiin* genannter Bitterstoff isoliert worden. Die Angaben über denselben gehen sehr auseinander. Vf. hat diese Verb. deshalb von neuem untersucht.

Das grob gepulverte Pflanzenmaterial wurde im Perkolator mit k. Aceton erschöpfend extrahiert. Das nach dem Verdunsten des Acetons zurückbleibende Extrakt wurde mehrmals mit großen Mengen w. PAe. ausgezogen, dann wurden anorganische Salze durch mehrmaliges Ausziehen mit h. W. entfernt u. der Rückstand in der zur Lsg. gerade ausreichenden Menge h. A. aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle sind nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. + Tierkohle reines Marrubiin. Marrubiin krystallisiert aus A. in 2 verschiedenen Formen. 1. Form: Kleine, monokline (KRAUS), gut ausgebildete Prismen, $a:b:c = 1{,}5551:1:0{,}885$, $\beta = 61°\,17'$; 2. Form: Große, monokline (KRAUS), nicht gut meßbare Tafeln. Elementare Zus. und Mol.-Gew. entsprechen der Formel $C_{21}H_{28}O_4$. F. 154,5—155,5°, Kp_{15}. 297—299°, l. in ca. 60 Tln. A. bei 20° und in ca. 20835 Tln. W. bei 21,5°, sll. in Aceton, Chlf., h. A., Phenol, Pyridin, Eg., wl. in Ä., Bzl. Marrubiin ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = 45{,}68°$ bei 24° ($c = 4{,}794$, Lösungsmittel: frisch destilliertes Aceton aus Disulfit). Es schmeckt sehr bitter, reagiert neutral, reduziert weder FEHLINGsche Lsg., noch ammoniakalische Silberlsg., enthält keine CH_3O-Gruppe und entfärbt Br in Eg. nicht. Da es mit Essigsäure-

anhydrid, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Phenylhydrazin nicht reagiert, kann es weder eine OH-, noch eine CO-Gruppe enthalten. Wss. oder alkoh. KOH wirken in der Kälte nicht ein. Beim Kochen mit 10%ig. alkoh. KOH wird 1 Mol. W. aufgenommen, und es entsteht das K-Salz einer Säure $C_{30}H_{28}O_3(OH)CO_2H$, die *Marrubiinsäure* genannt wurde. Lange, seidenglänzende, sehr flockige Nadeln (aus h., allmählich mit h. W. versetztem A.), F. 173—174°, sll. in A., Phenol, Pyridin; wl. in Ä., Eg., Bzl.; fast unl. in W. Die Salze sind, mit Ausnahme des Cu-Salzes, in W. und A. ll. Ba-Salz, $(C_{30}H_{29}O_3 \cdot CO_2)_2Ba$, amorphe, nicht krystallisierbare M. Marrubiinsäure ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = 7{,}86°$ bei 21,5° ($c = 2{,}5436$, Lösungsmittel: Aceton). Sie reduziert bei Wasserbadtemperatur schnell FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. Die alkoh. Lsg. sowohl der freien S., als auch des Ba-Salzes wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 190—200° bei 15 mm Druck wird die S. unter Abspaltung von W. wieder in Marrubiin zurückverwandelt. Dasselbe geschieht beim Erwärmen der S. mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ auf 50°, oder beim Kochen der S. mit alkoh. HCl. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht neben Marrubiin eine kleine Menge einer bei 164—170° schm. Verb., die wahrscheinlich ein Benzoylderivat der S. darstellt. Beim Kochen des K-Salzes mit C_2H_5J in Aceton wird quantitativ *Marrubiinsäureäthylester*, $C_{30}H_{28}O_3(OH)CO_2C_2H_5$, gebildet. Säulen (aus A. + W.), große, blättrige Krystalle (aus PAe.), F. 87°, sll. in Ä., Pyridin, l. in A., Chlf., Bzl., wl. in PAe. Ist im Gegensatz zum Marrubiin und zur Marrubiinsäure geschmacklos. Beim Erhitzen auf 100° bei 28 mm Druck geht der Ester in Marrubiin über. Er gibt ein Acetylderivat.

Aus der Unters. ergibt sich, daß Marrubiin ein Lacton ist, das, wie γ-Lactone, leicht unter Wasseraufnahme in eine Oxysäure übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 265—71. Februar. Chicago. Northwestern Univ. School of Pharmacy.)
ALEXANDER.

Alexandre Hébert, *Über die wirksamen Bestandteile der Früchte einer afrikanischen Strychnosart.* Die von Strychnos aculeata Solereder oder einer nahe verwandten Art stammenden Früchte wogen 100—150 g u. enthielten einen 30—40 g schweren Kern. Die Zus. der zucker- und stärkefreien Früchte war folgende:

	Hülle	Kern		Hülle	Kern
Wasser	0,00%	3,10%	Fett	2,23%	7,72%
Mineralstoffe . . .	7,44 „	2,25 „	Gummi	8,25 „	19,25 „
N-Substanz . . .	3,18 „	11,05 „	Cellulose	42,40 „	21,60 „

Die Asche ist ziemlich reich an P_2O_5, SO_3, Ca und besonders an K. Die Früchte enthalten kein Strychnin und Curarin, dagegen Spuren von Brucin und einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, wirksamen Stoff, in dem möglicherweise ein Glucosid vorliegt. Dieser Stoff scheint in kleinen Dosen auf die Frösche und Säugetiere nicht zu wirken, dagegen ein spezifisches Fischgift zu sein. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 151—55. 16/2.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Mayer, *Kohlenstoffassimilation in anders als grün gefärbten Pflanzenteilen.* Vf. regt infolge der Forschungsergebnisse von M. v. LINDEN (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1906**. Suppl. I. 1, u. **1907**. 162; C. **1906**. II. 1857 und **1907**. II. 827) an, die Assimilationsbefähigung nicht grüngefärbter Pflanzenteile eingehend zu studieren. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 67—68. 29/2.)
MACH.

Tomotaro Ishizaka, *Über künstliche Melanine und das natürliche, im Organismus des Maikäfers vorkommende Melanin.* Bei der Melaninbildung spielen besondere Atome oder Atomgruppen eine wichtige Rolle, Schwefel begünstigt sie, er ver-

hindert die glatte hydrolytische B. farbloser Spaltprodd.; auch aromatische Gruppen der Eiweißstoffe üben einen Einfluß aus. Der Vf. prüfte, ob das Jod im Badeschwamm und dem Jodeiweiß der Thyreoidea, sowie die Phosphorsäure der Nucleinsäure die gleiche Rolle bei der Melaninbildung aus diesen Substanzen spielen. Ist diese Annahme von der Bedeutung des S, J und der Phosphorsäure zutreffend, so muß ein S-armer *Eiweißstoff weniger Melanin* geben als ein S-reicher, und es müssen auch jod- und phosphorhaltige Melanine entstehen. Der Vf. stellte eine Anzahl Melanine aus Eiweißstoffen, Gelatine, Gänsefedern, Badeschwamm, Artolin, Nucleinsäure u. Heminucleinsäure, letztere beide aus Kalbsthymus dar u. prüfte ihren S-, J- u. P-Gehalt. Beim Erhitzen der auf die Melaninbildung zu untersuchenden Substanz ist die Konzentration der S. derartig zu wählen, daß keine Verkohlung eintritt, d. h. daß keine oder nur möglichst wenig in Alkalien unl. dunkel gefärbte Prodd. entstehen. — Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß die Melaninbildung vom S- und J-Gehalt abhängig ist; dagegen scheint die Phosphorsäure bei der Melaninbildung aus Nucleinsäure keine Rolle zu spielen, wohl weil sie in esterartiger Bindung darin enthalten ist.

Der Vf. erhielt aus Maikäfern ein *natürliches Melanin*, das, über die Kupferverb. gereinigt, Zahlen für die Formel $C_{77}H_{99}O_{33}N_{14}S$ gab, also ein wirkliches Melolonthamelanin ist, welches reichlich O und nur wenig mehr H- als C-Atome enthält. Nucleinsäure konnte in Maikäfern und Schnecken nicht nachgewiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 198—206. 9/3. 1908. [Oktober 1907.] Lab. f. exp. Pharmakologie Straßburg.) BLOCH.

J. Browiński, *Über die Gegenwart von Proteinsäuren im Blute. Vorläufige Mitteilung.* Es ließ sich zunächst feststellen, daß der Pferdeharn die N- und S-haltigen SS. der genannten Säuregruppe enthält, und zwar sowohl solche, die mit Quecksilberacetat, nicht dagegen mit Bleiessig gefällt wurden und in W. ll., in A. unl. Bariumsalze von der Eigenschaft des oxyproteinsauren und antoxyproteinsauren Bariums gaben, als auch solche, die sich wie die SS. der Alloxyproteinsäuregruppe verhielten. Unter diesen fehlte auch das Urochrom nicht. Ferner konnten im *Serum des Pferdeblutes* ebenfalls die N- und S-haltigen SS. beider Gruppen aufgefunden werden. Aus den quantitativen Unterss. läßt sich schließen, daß die Menge der im Pferdeserum enthaltenen *Proteinsäuren* jedenfalls nicht weniger als 0 25 g im l beträgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 548—49. 17/2. [16/1.] Lemberg. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Kyuzo Tsuda, *Über die hämolytische Wirkung des normalen Rinderserums bei vermindertem Salzgehalt.* SACHS und TERNUCHI (Berl. klin. Wchschr. **44**. Nr. 16; C. **1907**. II. 1982) hatten gezeigt, daß im salzarmen Medium ein Ferment in Wrkg. tritt, welches das hämolytische Komplement (Meerschweinchenserum) zerstört. Im Anschluß daran untersuchte Vf., ob diese Erscheinung auch für andere Sera Gültigkeit hat; er benutzte das n. Rinderserum, welches Hämolysine für Kaninchenblutkörperchen enthält, auf seine fermentativen Eigenschaften. Es ließ sich auch für dieses Serum eine Inaktivierung durch Wasserverdünnung beobachten. Die Wärme von 51° schwächte die hämolytische Kraft des Rinderserums nicht wesentlich, wenn es im frischen Zustande erhitzt wurde, wogegen in Wasserverdünnung völlige Inaktivierung eintrat. Wird die Erhitzung erst 24 Stdn. und noch später vorgenommen, so verschwinden die Differenzen mehr oder weniger. Das auf 51° erhitzte Serum wirkt in der isotonischen Rohrzuckerlsg. hämolytisch im Gegensatz zu unerhitztem Serum. Man kann die Erklärung von SACHS und TERNUCHI für diese Bedingungen als zutreffend bezeichnen.

Die schädigende Wrkg. des W. fällt aber bei niederer Temperatur (—10° bis

+8°) weg. In diesem Falle muß man eine gegenseitige Einw. zweier Faktoren annehmen, von denen beide nach mehr oder weniger kurzer Zeit eine Schädigung erleiden; der eine Faktor wäre das von SACHS u. TERNUCHI supponierte Ferment, der andere die Widerstandsfähigkeit des Hämolysins gegen dieses Ferment. Man kann aber auch die B. eines Stoffes im Serum beim Lagern annehmen, der im salzarmen Medium eine schädigende Einw. auf das Hämolysin ausübt. Durch molekulare Umlagerungen, wie sie in eiweißhaltigen Fll. stets auftreten, ist ein derartiger Vorgang wohl denkbar. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 309—401. 24/2. Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.) PROSKAUER.

S. Bergel, *Über hämolytische Wirkungen des Fibrins.* Die fast allgemein geltende Anschauung über die Schutzstoffe im Blute geht heute dahin, daß erst durch den Zerfall von weißen Blutkörperchen die in ihnen vorhandenen Fermente frei werden, sich in das Serum ergießen und teils allein die Krankheitserreger zerstören, teils für die Aufnahme in die Leukocyten vorbereiten. Im kreisenden, lebenden Blute ist wirksames Komplement nicht vorhanden; erst durch den Zerfall von weißen Blutkörperchen tritt dieses in das Serum über, ebenso wie erst bei der Gerinnung des aus der Ader entnommenen Blutes von Tieren, die gegen bestimmte Infektionskrankheiten immunisiert waren, das Serum mit den spezifischen Schutzstoffen beladen wird. Bei der Fibrinbildung zerfällt der allergrößte Teil der Leukocyten u. gibt die dabei freiwerden Fermente teilweise an das Serum ab, zum großen Teil bleiben sie in dem Fibrin enthalten. Auch die Blutplättchen, die bei der Gerinnung eine Rolle spielen, sind oft Träger der Schutzstoffe. Da über den Gehalt des Fibrins an Antistoffen nur ganz vereinzelte Unterss. vorliegen, hat Vf. diese Frage wieder aufgenommen.

Aus den Verss. geht hervor, daß im Fibrin und dessen Extrakten Hämolysine, d. h. Amboceptoren u. Komplemente enthalten sind. Beide sind anscheinend nicht fest an das Fibrin gebunden, d. h. sie gehen nicht gleichzeitig aus demselben in Lsg. über. Dem Fibrin kommen antitoxische, baktericide, leukotaktische, hyperämisierende, fermentative etc. Wrkgg. zu. Es besitzt — u. in gesteigertem Maße das Fibrin vorbehandelter Tiere — ähnlich dem Serum agglutinierende und hämolytische Eigenschaften gegenüber fremdartigen roten Blutkörperchen. (Dtsch. med. Wochenschr. **34**. 369—72. 27/2. Hohensalza. Lab. Chirurg. Univ.-Klin. Berlin.) PROSKAUER.

A. Auché, *Spektroskopische Untersuchung der Galle. Bilirubin* gibt in alkal. Lsg. nach Oxydation mit J in Ggw. von ZnO ein charakteristisches Spektrum. Ein Absorptionsstreifen zwischen 650 und 700 λ im Rot (zwischen *B* und *C*) ist entscheidend. In konz. Lsgg. tritt ein schwacher Streifen bei *D*, 590 λ, auf. Vf. erörtert seine Methode an einzelnen Fällen und erwähnt, daß STOCKWIS (1872) durch Oxydation von Bilirubin einen Körper, der als *Choleverdin*, *Bilicyanin*, *Cholocyanin* bezeichnet wurde, bereits erhalten hat, der nahezu das gleiche Spektrum gab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 496—98. [2/3.*].) LÖB.

Matthew Steel und **William J. Gies**, *Die chemische Natur des Paranucleoprotagons, einer neuen Gehirnsubstanz.* Bei der Nachprüfung der von ULPIANI u. LELLI (Gaz. chim. ital. **32**. 466; C. **1902**. II. 292. 706) mitgeteilten Darst. des Paranucleoprotagons zeigte es sich, daß letzteres kein chemisch einheitlicher Körper ist. Die aus dem sogenannten Paranucleoprotagon durch 85%ig. A. bei 45° gewonnenen Prodd. sind nicht einfach Paranuclein und Protagon. Es ist überhaupt schwer, nach den ungenauen Angaben von ULPIANI u. LELLI zu arbeiten u. dieselben Prodd. zu erhalten, denn beim Behandeln mit A. entstehen mehrere Körper. Die für das Nucleoprotagon mitgeteilten Daten geben keine Anhaltspunkte, daß

Protagon ein chemisch einheitlicher Körper ist, bestätigen vielmehr, daß Protagon ein Gemenge darstellt. Infolgedessen ist auch der von ULPIANI u. LELLI gezogene Schluß, daß alles Protagon im Gehirn in Verb. mit Paranuclein als Paranucleoprotagon vorkommt, unrichtig. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 378—98. 1/11. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Wilhelm Biltz, *Über Chemie und Kolloidchemie der Toxin- und Antitoxinreaktionen.* Vf. beschäftigt sich mit den physikalisch-chemischen Bindungsgesetzen zwischen Toxin- und Antitoxin. Durch die Herst. von Eiweißlsgg. der spezifischen Giftigkeit aus den pathogenen Bakterien, ferner durch die Möglichkeit einer Entgiftung dieser Toxine durch die vom infizierten Organismus als Schutz spontan gebildeten Antikörper, im Reagensglase, ebenso wie im Organismus selbst, war die Anschauung unabweisbar geworden, daß diese Entgiftung der Toxine durch Antitoxine ein von dem Lebensvorgange selbst unabhängiger, somit den Gesetzen der Physik und Chemie des unbelebten unterworfener, vielleicht einer Neutralisation im chemischen Sinne vergleichbarer Prozeß sein müßte. Die Schwierigkeiten der Messung dieser Neutralisation lagen zunächst darin, daß bekanntlich weder die Giftbouillon, noch das Immunserum Lsgg. einheitlicher, chemisch wohl definierbarer Stoffe sind. Vf. geht auf die Theorien EHRLICHS, sowie auf die Erklärungen von ARRHENIUS u. MADSEN (Ztschr. f. physik. Ch. **44**. 7; **46**. 415; Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark **1904**. Nr. 4; Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 661; C. **1903**. II. 173; **1904**. I. 596. 899; II. 1420. 1551) ein und die daraus entstandenen Einwürfe.

Durch die NERNSTschen Bemerkungen allgemeiner Art über die Frage der Reversibilität ist der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf diese Rkk. der Boden entzogen worden, und es beginnt sich daher eine 3. Betrachtungsweise Geltung zu verschaffen, die vom Vf. ebenfalls schon begründet worden ist und auf dem Verhalten der Kolloide beruht. Auch auf dem Gebiete der toxischen u. antitoxischen Kolloide sind die Erscheinungen der Adsorption, die man als eine der allgemeinsten kennen gelernt hat, sinnfällig geworden. Vf. führt diesen Gedanken des näheren aus und bezeichnet es als die nächstliegende wichtige Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit die Kolloide der Serumtherapie in ihrer Wrkg. durch anorganische Kolloide ersetzt werden können. Einige dahinzielende Unterss. liegen bereits vor, wie diejenigen von LANDSTEINER (Wien. klin. Wchschr. **17**. Nr. 3; Münch. med. Wchschr. **51**. Nr. 27), welcher fand, daß durch kolloidal gel. SiO_2 rote Blutkörperchen agglutiniert werden, und daß erstere in Kombination mit Lecithin Hämolyse herbeiführt. Ähnlich lassen sich, wie Vf., MUCH und SIEBERT (v. BEHRINGS Beitr. z. experim. Therap. Heft 10) gezeigt haben, durch Kolloide Bakterien agglutinieren.

Vf. schließt mit der Bemerkung, daß die Kolloidchemie nicht nur fähig ist, die Theorie der Immunitätslehre zu vereinfachen und zu klären, sondern sie ist auch von einer unstreitigen Fruchtbarkeit. (Mediz.-naturwiss. Arch. **1**. 345—66. 15/12. 1907. Clausthal. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Edward Mellanby, *Kreatin und Kreatinin.* Mit Hilfe von FOLINS Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 232—42; C. **1904**. I. 1109), die nach verschiedener Richtung auf ihre Genauigkeit geprüft wird, kommt Vf. durch Verss. an verschiedenen Tieren zu Resultaten, die mit den bisherigen Ansichten über den Kreatin- und Kreatininstoffwechsel in Widerspruch stehen. Vf. findet, daß sich im Muskel nie Kreatinin in nachweisbaren Mengen findet; die gegenteiligen Feststellungen anderer Forscher sind durch experimentelle Fehler bedingt. Andauernde Arbeit bewirkt keine Umwandlung des im Muskel vorhandenen Kreatins in Kreatinin. Auch der

Kreatingehalt wird durch Muskelarbeit nicht beeinflußt. Kreatin u. Kreatinin blieben in autolytischen Verss. vollständig unverändert, wenn diese antiseptisch u. aseptisch vorgenommen wurden. Die Angaben von GOTTLIEB u. STANPASSINGER, nach denen die Gewebe zahlreiche Fermente besitzen, die auf Kreatin u. Kreatinin einwirken, konnten also nicht bestätigt werden. Verfütterung von Glykocyamin, $(NH)C(NH_2)NH \cdot CH_2COOH$, hat keinen Einfluß auf den Kreatingehalt des Muskels. Auch Eingabe von Kreatin u. Kreatinin modifizieren den Kreatingehalt des Muskels nicht; wie unter n. Verhältnissen läßt sich hierbei nie Kreatinin im Muskel nachweisen. Doch scheint die Verfütterung von Kreatin und Kreatinin bei ganz jungen Tieren den Kreatingehalt des Muskels bis zu einem bestimmten Sättigungspunkt zu erhöhen; nachher findet kein Einfluß mehr statt. Phylogenetische u. ontogenetische Tatsachen weisen darauf hin, daß die Bildung des Kreatins nicht allein vom Muskel, sondern wesentlich von der Leber abhängt. Auch einige pathologische Vorgänge (Cirrhosis, Carcinoma hepathis) deuten an, daß die Leber eine Hauptrolle im Kreatinstoffwechsel spielt. Die Beteiligung der Leber am Kreatinstoffwechsel stellt sich Vf. folgendermaßen vor. Die Leber bildet aus durch den Blutstrom zugeführten Stoffen Kreatinin, das in dem sich entwickelnden Muskel in Kreatin verwandelt und aufgespeichert wird, bis der Muskel einen bestimmten Kreatingehalt erreicht hat. Nachher wird das Kreatinin unverändert ausgeschieden. Diese vermutete Umwandlung von Kreatinin in Kreatin hält Vf. sowohl vom chemischen Standpunkt, als vom physiologischen wahrscheinlicher als die bisherige gegenteilige Annahme einer B. von Kreatin aus Kreatinin. (Journ. of Physiol. **36**. 447—87. Cambridge. Physiol. Labor.) ABDERHALDEN.

W. B. Cannon, *Die Regulierung des Pylorus durch Säure.* In einer ausführlichen Zusammenstellung berichtet Vf. über die Theorie der Kontrolle des Pylorus durch freie S. Vorherrschen von freier S. im Mageantrum bewirkt Erschlaffung des Pylorus, freie S. im Duodenum bedingt ein Schließen des Sphinkters. Diese Wrkgg. werden durch lokale Reflexe herbeigeführt. Da der saure Chymus im Duodenum bald neutralisiert wird, so ist die Ausbreitung durch den Pylorus eine intermittierende. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 283—322. 1/11. 1907. HARVARD Medical School. Physiolog. Lab.) BRAHM.

T. Katayama, *Versuche über die Verdauung verschieden großer Futtermengen durch Schweine.* Die Verdauungskoeffizienten der Nährstoffe blieben nahezu die gleichen, wenn die Ration um die Hälfte verkürzt wurde; die Menge des Futters äußerte daher keinen Einfluß auf seine Ausnutzung. Nur von Rohprotein wurden aus der kleinen Ration um 5,3% mehr verdaut, doch ergab sich aus dem höheren Gehalt des Kotes aus der Periode mit voller Ration an in Pepsin-HCl, bezw. in Ä. und A. l. N-Verbb., daß der Hauptsache nach die N-haltigen Stoffwechselprodd. den Verdauungskoeffizienten des Rohproteins in dieser Periode herabgedrückt haben. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 1—10. 29/2. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Matthew Steel und **William J. Gies**, *Die Verwendung von Knochenasche mit dem Futter bei Stoffwechselversuchen an Hunden.* Bei Stoffwechselverss. mit Hunden empfehlen Vff., dem Futter 1 g Knochenasche pro kg Körpergewicht zuzusetzen, da hierdurch festere Faeces erhalten werden, die sich leichter von dem Harn separieren lassen. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 343—57. 1/11. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

William Salant und **Gustave M. Meyer**, *Die Ausscheidung von Radium bei gesunden und nephrektomierten Tieren.* Nach subcutaner Injektion von *Radium-*

bromid (Aktivität 1000) an Hunden und Kaninchen in wss. Lsg. untersuchten Vff. die verschiedenen Abschnitte des Magendarmkanals auf Radium. Vor der Injektion wurden die betreffenden Darmsektionen abgebunden. Das Radium wurde nach den von MEYER (Journ. of Biol. Chem. **2**. 461—79; C. **1907**. I. 1443) vorgeschlagenen Methoden bestimmt. Bei Hunden und Kaninchen wird Radium durch die Leber, Nieren und Dünndarm abgeschieden. Bei gesunden Kaninchen erfolgt die Ausscheidung auch durch den Dickdarm. Durch das Coccum ist die Ausscheidung nur schwach, manchmal fast gar nicht wahrnehmbar. An nierenlosen Kaninchen ist keine kompensatorische Ausscheidung durch solche Darmteile nachzuweisen, die normalerweise kein Radium eliminieren. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 366—77. 1/11. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

St. Dombrowski, *Über die Natur des färbenden Grundbestandteiles des Harns.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 777—836. 7/10. [Juli.] 1907. — C. **1908**. I. 657.) ABDERHALDEN.

St. Dombrowski, *Über die Ausscheidung von Urochrom im Harn von gesundem Menschen, sowie in einigen Krankheitsfällen.* (Vgl. S. 657.) Zur Best. des *Urochroms* im Harn fällt Vf. nach KRÜGER und WULFF (Ztschr. f. physiol. Ch. **20**. 176) das Urochrom zusammen mit den Purinkörpern als Kupferoxydulverbb. und bestimmt dann in derselben Menge Harn die Purinkörper mittels Fällung durch Silbernitrat. Die dem Urochrom zukommende N-Menge ist die Differenz der so gewonnenen Zahlen. — Da frisch gefälltes reines Urochromkupfersalz in NH_3 ll. ist und aus einer solchen Lsg. mit einer ammoniakalischen Lsg. von $AgNO_3$ nicht gefällt wird, ließen sich ferner durch Behandeln des rohen, mit Kupferacetat erzeugten Nd. mit NH_3 und Fällen einer solchen Lsg. mit ammoniakal. Lsg. von NH_3 die Purinkörper von Urochrom trennen. Es ist vorteilhaft, Kupferacetat, nicht das Kupfersulfitreagens als Fällungsmittel zu benutzen, und zwar wird der Harn direkt nach dem Filtrieren vom Bariumnd. gefällt. — Bei Typhus abd. ist die ausgeschiedene Urochrommenge bedeutend — nicht nur absolut, sondern auch im Verhältnis zum Gesamt-N — gesteigert. — Im normalen Harn beträgt das Urochrom ca. 0,5% des Gesamt-N. (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 390—97. 17/2. [6/1.] Lemberg. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

W. M. de B. Macnider und **S. A. Matthews**, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß des Magnesiumsulfats auf das Herz.* Nach Injektion von 8—12 ccm *m*/1 $MgSO_4$ in die Vena Saphena eines Hundes tritt diastolischer Stillstand des Herzens ein. Wird jetzt der Herzmuskel oder die Accleratoren gereizt, so erfolgt nach einiger Zeit wieder spontaner Herzschlag. Nach Gaben von Strophantin, $BaCl_2$ und $CaCl_2$ widersteht das Herz einer 2—3-fachen letalen Dosis von $MgSO_4$. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 323—29. 1/11. 1907. Chicago. Univ. Lab. of Experm. Therapeutics.) BRAHM.

P. C. Varrier-Jones, *Wirkung von Strychnin auf Muskelarbeit.* Es zeigte sich bei Verss. mit KRAEPELINS verbessertem Ergograph, daß bei Einnahme von Strychninlsgg. (1,8 und 4,2 mg von Strychninhydrochlorat) ein *unmittelbarer Einfluß* auf die Arbeitsfähigkeit der Muskeln ausgeübt wird. Sie wird erhöht und erreicht ein Maximum bei der kleineren Dose 3 Stunden, bei der größeren $^1/_2$ Stunde nach der Einnahme. Neben dieser unmittelbaren Wrkg. macht sich noch eine *kumulative* geltend. Diese erreicht ihr Maximum nach der 3. starken Dosis u. zeigt sich in einer großen Verminderung der Arbeitsleistungsfähigkeit des Muskels. Sie

ist durch eine Verkürzung der Kontraktionen bedingt. Das Strychnin, das wesentlich auf das Rückenmark und die Medulla wirkt, reagiert nach der Ansicht des Vfs. primär durch Verminderung des Widerstandes in den zuleitenden Nerven (Erhöhung der Leistungsfähigkeit), während die sekundäre, akumulative Wrkg. (Verminderung der Leistungsfähigkeit) entweder auf Vergiftung oder reiner Ermüdung beruht. (Journ. of Physiol. **36**. 435—46. 28/2. Cambridge. Psycholog. Labor.) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

K. Kutscher, *Praktische Ergebnisse aus dem Gebiete der Bakteriologie. Paratyphus und Nahrungsmittelinfektionen.* Die bakteriellen Nahrungsmittelinfektionen zerfallen in 3 Gruppen. Bei der 1. Gruppe handelt es sich um eine regelrechte Intoxikation mit einem echten Bakterientoxin, das in den Nahrungsmitteln durch das Wachstum des Bac. botulinus von VAN ERMENGHEM (bei Abschluß von Luft) zustande kommt und beim Erhitzen auf 70° zerstört wird. Die 2. Gruppe entsteht infolge der Entw. von Fäulnisbakterien (Proteusbakterien); die 3. Gruppe von Nahrungsmittelvergiftungen, die sogen. gastro-intestinale Form, wird durch eine Klasse von Bakterien hervorgerufen, die zur Typhuscoligruppe gehört. Vf. gibt eine Übersicht über eine Reihe gut studierter Nahrungsmittelvergiftungen, die in die 3. Gruppe fallen (Bacillus interitidis GÄRTNER, Gruppe der Paratyphusbazillen), geht auf den Mechanismus der durch Paratyphusbazillen hervorgerufenen Fleischvergiftungen und auf die Maßregeln zur Verhütung derselben ein. (Berl. klin. Wchschr. **44**. Nr. 40. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

F. Schönfeld, W. Rommel und **J. Dehnicke**, *Experimentelle Unterlagen und Abbildungen zu dem Vortrag: „Die Eigenschaften obergäriger Brauereihefen“.* (Wchschr. f. Brauerei **25**. 141—46. — C. **1908**. I. 876.) MEISENHEIMER.

W. Henneberg, *Über den Einfluß von Mehl und anderen stickstoffhaltigen Stoffen, Salzen und Säuren auf die Lebensdauer und Gärkraft der Hefen in destilliertem Wasser mit Rohrzucker und in Würzen.* (Vgl. S. 56 u. 544; ferner LANGE, Wchschr. f. Brauerei **24**. 417; C. **1907**. II. 1752.) In Rohrzuckerlsgg. mit destilliertem W. *stirbt Hefe* viel schneller *ab*, als in destilliertem W. allein; Leitungswasser wirkt bei 24-stdg. Einw. überhaupt nicht schädlich. Sämtliche anorganischen und organischen *Kalksalze* mit Ausnahme des Oxalats, sowie alle Carbonate, alkal. Salze, Basen u. viele Salze in genügender Konzentration verhindern das Absterben. In destilliertem W. mit *Roggen-* oder *Weizenmehl* stirbt untergärige Bierhefe nicht ab, wohl aber bei Ggw. eines vergärbaren Zuckers. Ein längeres Stehenlassen bei 45° oder kurzes Erhitzen auf 70° verstärkt die schädliche Wrkg. einer gezuckerten Mehlaufschlämmung erheblich. Durch 24-stdg. Lagern unter destilliertem W. wird sowohl Brauerei- als Brennereihefe sehr empfindlich gegen die Mehleinw. Sammlungshefen von Würzegelatine sind gegen die Mehlbehandlung widerstandsfähig, sterben aber rasch ab, wenn sie wiederholt in Würze aufgefrischt sind. Brennereihefen sind stets resistenter als Brauereihefen. Ähnlich wie die letzteren verhalten sich zahlreiche andere Hefearten und anscheinend auch *Schimmelpilze*, dagegen werden *Bakterien* durch Mehl nicht abgetötet. Es gelingt, eine mit Kahmhefe stark verunreinigte Preßhefe durch Mehlbehandlung fast völlig von der Kahmhefe zu befreien. LIEBIGS Fleischextrakt, Leitungswasser und alle die oben genannten Salze heben die Mehleinw. fast oder ganz auf, ebenso Gelatine u. Acetondauerhefe, aber nicht frisch abgetötete Bierhefe. Ebenso wie Mehl wirken Glycerinweizenmehl-

auszüge u. mit Natronlauge neutralisierte Schwefelsäureweizenmehlauszüge, ferner Hühnereiweiß, Pepton, Lecithin, anorganische Ammoniumsalze und vielfach auch freie SS. In Würze ohne Mehlzusatz verzögern Soda u. Kreide das Absterben der Zellen in auffallender Weise, während bei Gips bisher nur in einem Falle günstige Wrkg. beobachtet wurde. In konz. oder mit destilliertem W. verd. Würzen wirkt Mehl sehr schädlich auf Bierhefen; Leitungswasser hebt die Einw. auf. In Kartoffelmaischen ist Mehl ohne Einfluß, desgleichen in der Vorderwürze der Lufthefefabrikation, wenn nur 2,5% Mehl zugesetzt werden. — Die in allen Versuchsreihen zutage tretende günstige Einw. des Zusatzes von Salzen, insbesondere alkal. reagierenden Salzen oder Basen, ist dadurch zu erklären, daß bei der Umsetzung der obigen Stickstoffverbb. im Inneren der Zellen freie SS. auftreten, welche durch die Salze, bezw. Basen sofort unschädlich gemacht werden. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 77—81. 8/2. 99—104. 15/2. 118—23. 22/2. 138—41. 29/2. 161—64. 7/3.; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 225—29. 10/1. Berlin. Technisch-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

J. de Rey Pailhade, *Die diastatische Rolle des Philothions gegenüber Sauerstoff.* Vf. sucht die von E. LAMBLING im zweiten Nachtrag des WURTZschen Dictionnairs (Artikel Philothion) geäußerten Zweifel an der diastatischen Rolle dieser Substanz an der Hand der Ergebnisse eigener und fremder Unterss. zu beseitigen. Die wahre diastatische Rolle des Philothions besteht in der Hydrierung des labilen O der Oxydasen unter B. von H_2O. Läßt man Philothion auf S in vitro einwirken, so tritt der labile H wegen der ungünstigen Versuchsbedingungen wenig oder garnicht als hydrierende Diastase in Tätigkeit; es handelt sich hier um eine rein chemische Erscheinung. In der lebenden Zelle wirkt dagegen das Philothion gegenüber dem O wie eine Diastase durch abwechselnde Hydrierung und Dehydrierung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 159—62. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Bronislaw Niklewski, *Ein Beitrag zur Kenntnis wasserstoffoxydierender Mikroorganismen.* II. Vf. bringt weitere Mitteilungen über solche Mikroorganismen, welche in anorganischer Nährlsg. und einer mit CO_2 versetzten Knallgasatmosphäre eine dicke Kahmhaut bilden und dabei H oxydieren (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 911). Die Verss. wurden mit Erdproben verschiedener Herkunft ausgeführt. Mit letzteren wurden Bodenextraktlsgg., sowie die von KASERER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 573; C. **1906**. II. 1211) vorgeschlagene mineralische Nährlsg. in einer Knallgasatmosphäre beimpft. Zur B. der Kahmhaut ist die Ggw. der freien CO_2 erforderlich; die Oxydation von H geht in den Anfangsstadien der Entw. des Häutchens besonders von statten. Sie scheint mit dem Wachstum der Haut parallel zu laufen. Die Kahmhaut entsteht auch auf Nährlsgg. mit Acetaten an der Luft. Die bakteriologische Unters. der Kahmhaut hat zu sicheren Aufschlüssen über die Natur und Art der Bakterien noch nicht geführt. Der oxydierende Organismus des Vfs. scheint mit demjenigen von KASERER, dem Bac. oligocarbophilus, identisch zu sein. Die Verss. lassen den Schluß zu, daß es sich sogar um eine symbiotische Wechselwrkg. zweier Organismen handelt, die eine prototrope Lebensweise unter Wasserstoffoxydation und CO_2-Reduktion ermöglicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 469—73. 5/3. 1908. [14/12. 1907.] Dublany.) PROSKAUER.

Harald Huss, *Eine fettspaltende Bakterie (Bactridium lipolyticum n. sp.).* In der *Milch* einer Montavoner Kuh, die schlecht schmeckte und auch schlecht schmeckenden Rahm und Butter lieferte, fand sich ein kleines, kokkenförmiges Kurzstäbchen, welches Molke unter B. eines sandigen Bodensatzes trübte, Milch

weich und labähnlich zum Gerinnen brachte, sowie peptonisierte. Das Bacterium lipolyticum bildet geringe Mengen Indol, reduziert Methylenblau und Kaliumnitrat in Spuren zu Nitrit, sowie vergärt höhere Alkohol- und Zuckerarten, mit Ausnahme von Milchzucker. Es ist ein starker Alkalibildner. Außerdem spaltet es Fette und macht Rahm ranzig und bitter. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **20**. 474—84. 5/3. 1908. [Dezember 1907.] Stockholm. Bakter. Abt. der Vers.-Stat. f. Molkereiwesen Kiel.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fr. Croner, *Sterilisierung von Mineralwässern und Brauselimonaden mit Magnesiumsuperoxyd.* Das von ALFRED KRAUSE (DRP. Nr. 184643) zu genanntem Zwecke in den Handel gebrachte Präparat soll gegen 30% MgO_2 enthalten; nach Vf. ist seine Zus. folgende: MgO_2 31,7%, $MgCO_3$ 55,6%, W. 8,5%, 4% Natriumsalze und geringe Mengen Eisen. Das Präparat ändert bei trockener Aufbewahrung seine Zus. nicht; in W. ist es nur teilweise l. Es besitzt schon bei Zusatz von 0,67‰ eine bedeutende bakterizide Kraft, jedoch ist eine völlige Abtötung aller im Selterswasser vorkommenden Keime selbst dann nicht gewährleistet, wenn man die Dosis auf fast das Doppelte steigert. Die Frage, ob dieser Zusatz von MgO_2 den Geschmack verändert, hat sich sicher nicht entscheiden lassen. Bei Aufbewahrung des Selterswassers, das mit 1 und 0,67‰ MgO_2 versetzt war, bei 20° war nach 7 Tagen noch $^2/_3$ des verwendeten Superoxyds nachweisbar; noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Aufbewahrung bei 8°. Ob die noch verbleibenden MgO_2-Mengen beim Genusse schädlich wirken können, ist noch unentschieden. — Eine Abnutzung der Flaschenverschlüsse durch MgO_2 ist vom Vf. festgestellt worden. Brauselimonaden wurden entfärbt. Vf. erörtert schließlich die Frage, wie man sich vom hygienischen Standpunkte aus gegenüber dem Zusatz von Sterilisationsmitteln zu Mineralwässern überhaupt zu verhalten habe. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 487—98. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

R. Eichloff, 1. *Nachteile für den Molkereibetrieb, herbeigeführt durch Haltbarmachung der eingelieferten Milch mittels Formalin.* Vf. zeigt durch geeignete Verss., daß formalinhaltige Milch (1 : 10000) schlechter entrahmt wird als formalinfreie; der Unterschied beträgt bei den Verss. 0,08%. Ferner hat sich ergeben, daß die Säuerung des erhaltenen Rahms erheblich beeinträchtigt wird. Ohne Zusatz eines Säureweckers beginnt die Säurebildung erst nach 21 Stdn. u. ist erst nach 45 Stdn. so weit vorgeschritten, wie sie formalinfreier Rahm schon nach 21 Stdn. zeigt. Bei Zusatz eines Säureweckers beginnt die Säuerung nach 8 Stdn. u. ist nach 40 Stdn. so weit gediehen, wie bei formalinfreiem Rahm nach 15 Stdn. Durch Pasteurisierung wird diese verzögernde Wrkg. des Formalins etwas abgeschwächt. Eine Molkerei, die mit Formalinmilch arbeiten müßte, würde demnach entweder wegen Vergrößerung der Betriebsmittel erheblich teurer, oder wenn der Rahm vor Erlangung der richtigen Säuerung verarbeitet würde, mit beträchtlichen Verlusten arbeiten. Auf die Gerinnung durch Lab übt ein Formalingehalt von 1 : 10000 keinen Einfluß aus. Aus solcher Milch hergestellter Romadurkäse reifte erheblich langsamer als aus formalinfreier Milch gewonnener. — 2. *Studien über die Adamssche Fettbestimmungsmethode.* Es war zu entscheiden, ob nach dem Verf. von ADAMS zu hohe Werte erhalten werden, wenn die Milch bereits sauer ist, wenn statt der entfetteten Papierstreifen von SCHLEICHER u. SCHÜLL gewöhnliches Filtrierpapier, und wenn statt über Na oder dest. Ä. käuflicher Ä. (D. 0,72) verwendet wird. Die zahlreichen Verss. ergeben, daß das Verf. bei saurer Milch allerdings zu hohe Werte liefert,

und zwar betragen die Unterschiede gegenüber frischer Milch mehrere Zehntel-%, ferner hat sich gezeigt, daß gewöhnliches Filtrierpapier, entfettet oder nicht entfettet, namentlich bei saurer Milch höhere Werte liefert als bei Verwendung von durch mehrstdg. Extraktion mit Ä. entfetteten Streifen von SCHLEICHER u. SCHÜLL. Auf die Qualität des Ä. kommt es nicht an. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 115—24. März. Greifswald. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

A. Haller, *Alkoholyse des Leinöles.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 465; C. 1907. I. 1438.) Untersucht wurden 4 verschiedene Öle, Jodzahl 168—176, VZ. 185—191. Zur Erzielung einer vollständigen Verseifung erwies es sich als notwendig, 500 g Öl mit 625 g 2,5% HCl enthaltendem absol. Methylalkohol und 850 g Ä. 12 Stunden am Rückflußkühler zu kochen. Während von anderer Seite im Leinöl bereits die Glyceride der Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure u. Isolinolensäure nachgewiesen worden sind, konnte Vf. nach dem von ihm ausgearbeiteten Verf. der Alkoholyse, wenn auch nicht sämtliche Bestandteile trennen und charakterisieren, so doch 2 weitere gesättigte Fettsäuren, die *Stearinsäure* u. *Arachinsäure*, in Form ihrer Methylester isolieren. Die Stearinsäure ist im Leinöl in nennenswerten, die Arachinsäure nur in sehr geringen Mengen vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 259—62. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Pollatschek, *Gelb gefärbte Cocosfette und Cocosfettpräparate.* Vf. hat bereits früher (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 285; C. 1906. I. 151) seinen Standpunkt dargelegt, dem O. SACHS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 160; C. 1907. II. 486) beigestimmt hat. Dagegen hatte FENDLER (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 243; C. 1907. II. 1455) eine Entgegnung veröffentlicht, in der er allerdings mit Vf. u. SACHS noch darin übereinstimmt, daß gelb gefärbte Emulsionen von Cocosbutter mit Öl, Eigelb, Milch, W. und Salz unter das Margarinegesetz fallen. Anders ist es bei der gelb gefärbten, harten und gekneteten Cocosbutter. Unter Heranziehung gefällter Gerichtsentscheidungen faßt Vf. sein Urteil nochmals dahin zusammen, daß Cocosbutter im Handel stets genügend und richtig deklariert werden sollte, dafür aber nicht unter das Margarinegesetz falle. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 49—53. März.) ROTH-Cöthen.

Trillat u. Sauton, *Die Bitterkeit der Milch und der Käse.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 162—66. 5/2. — C. 1907. I. 1213. 1447. 1700.) DÜSTERBEHN.

Max Adler, *Zur Frage über den Gehalt an Extraktivstoffen des dunklen und weißen Fleisches.* Genußfertiges Fleisch vom Rind und Kalk zeigt im Gehalte an Extraktivstoffen Differenzen, die eine Scheidung in weiße und dunkle Sorten rechtfertigen. Das Kochen begünstigt beim weißen Fleische die Entziehung der N-haltigen Extraktivstoffe mehr als das Braten. Durch die neugewonnene Erkenntnis erhält der Erfahrungssatz von der relativen Schädlichkeit des dunklen gegenüber dem weißen Fleische eine Stütze. Die Anschauung des schädigenden Einflusses der Extraktivstoffe vorausgesetzt, ist in der Krankenernährung auf den Unterschied zwischen weißem u. dunklem Fleische wenigstens bei gewissen Krankheiten (Gicht, Nephritis) Rücksicht zu nehmen. — Rindfleich gab roh 0,46% Extraktiv-N, 0,129% Basen-N; gebraten 0,43% Extraktiv-N, 0,03% Basen-N. — Kalbfleisch roh 0,37% Extraktiv-N, 0,014% Basen-N; gebraten 0,063% Extraktiv-N, 0,025% Basen-N.

	Schweinefleisch roh	Schweinefleisch gebraten	Junges Huhn gebraten	Schinken gekocht	Karpfen roh	Karpfen gekocht	Schellfisch gekocht
Gesamt-N .	3,87%	—	4,97 %	—	3,24 %	—	—
Extraktiv-N	0,45 „	0,33%	0,11 „	0,15%	0,31 „	0,069%	0,32%
Basen-N .	0,15 „	—	0,034 „	—	0,156 „	—	—

(Berl. klin. Wchschr. 45. 393—96. 24/2. Berlin. Mediz. poliklin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Albert E. Parkes, *Über Safran und seine Verfälschungen.* Vf. teilt zuerst die Untersuchungsresultate von 5 verfälschten, dem Handel entnommenen Safranproben mit. Sie waren alle stark beschwert mit $BaSO_4$, KNO_3 oder Borax, ihr Aschengehalt betrug 14,9—37,9%. Eine Probe enthielt nur einige wenige Safrannarben, 2 andere mit der Bezeichnung Alicantesafran nicht mehr als 10%, das übrige bestand aus gefärbten Fasern eines Riedgrases, die eine Probe Alicantesafran enthielt 9,9% SiO_2. Zum Zwecke des Vergleiches analysierte Vf. 2 einwandsfreie Proben von Valenciasafran, und außerdem, um die Qualität des gewöhnlichen käuflichen Safrans festzustellen, 8 Proben, die dem Kleinhandel entnommen waren, mit folgenden Resultaten, in % ausgedrückt:

	Totalasche	Asche, unl. in W.	Asche, unl. in verd. HCl	Alkalität von 1 g Asche in ccm $^1/_{10}$-n. S.	Trockenverlust bei 100°	Extrahiert durch k. W.	Asche des Extrakts	N	Holzfaser	K_2O	Ä.-Extrakt	Ä.-(60%ig.)-Extrakt
1.	4,95	1,75	0,50	2,75	10,86	51,50	3,60	1,90	3,70	2,37	1,52	56,76
2.	5,00	1,60	0,25	2,80	12,40	50,30	3,20	1,85	3,21	2,39	1,68	55,92
Mittel der 8 Proben	5,00	1,70	—	3,20	11,73	51,07	3,56	1,94	3,16	—	—	—

Die von den 2 Proben Valenciasafran hergestellten *Safrantinkturen* (nach der Brit. Pharm.) ergaben folgende Werte: $D^{15,5}$. 0.9265 und 0,9212, feste Stoffe 2,67 und 2,66%, Asche 0,18 und 0,15%, A. 57,84 und 59,52%. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 267. 29/2.) HEIDUSCHKA.

F. W. Dafert und **Br. Haas**, *Die Verwendung der Salicylsäure zur Konservierung von Fruchtsäften.* Vff. studierten eingehend die Fruchtsaftgewinnung. Zuerst beschreiben sie die Anlieferungsverhältnisse, die Fabrikationsarten und die Lagerungsbedingungen unter möglichster Beachtung der näheren Umstände geschichtlicher Natur. Als Beobachtungsobjekte waren die 2 bedeutendsten Fruchtsaftpressereien Österreichs, die Fabriken von JOSEF SPITZER u. JOSEF HAUSER in Mißlitz (Mähren) ausgewählt worden. Ferner stellten sie eine Reihe von Konservierungsverss. mit Salicylsäure und A. bei *Himbeersaft* und *Weichselsaft* an und kamen zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Der Minimalzusatz beträgt für 1 hl Himbeersaft 50 g Salicylsäure oder ca. 14 l 95° A. Die Fragen, ob die Konservierungsmittel das Maß und das Gewicht steigern oder die geringere Qualität des Lebensmittels zu verdecken vermögen, kann im vorliegenden Falle ohne weiteres verneint werden. In bezug auf die wirtschaftlichen Verhältnisse führen Vff. folgendes aus: Ein definitives Verbot der Fruchtsaftkonservierung mit Salicylsäure erhöht die Herstellungskosten sehr, denn ganz ohne Konservierung läßt sich Himbeersaft im großen unter den derzeitigen Verhältnissen nicht herstellen. Die Auffindung eines anderen hygienisch zulässigen Konservierungsmittels erscheint wenig wahrschein-

lich. Es bleibt dann nur das sofortige Verkochen des Saftes auf Sirup oder die Vereinigung der kleinen Fabriken und die Einführung der Pasteurisierung übrig. Vff. schlagen ein Übergangsstadium vor in Form der Zulassung salicylierter, sonst naturechter Säfte unter der Bezeichnung konservierter natürlicher Himbeersaft und die Festsetzung der angeführten Zahlen als Grenze für die zulässige Menge des Konservierungsmittels.

2. Für den Weichselsaft dürfte nur die Konservierung mit A. (18 Vol.-% 95° für 1 hl) in Betracht kommen. (Archiv f. Chemie u. Mikroskopie **1908**. Nr. 1. 1 bis 18. 28/2. Wien. K. K. Landw.-chem. Versuchsstation. Sep. v. d. Vff.) HEIDUSCHKA.

Francesco Ferrari-Lelli, *Untersuchung eines sogenannten Eierpräparats (Ice cream powder)*. Die Analyse ergab, daß es aus einer Mischung von Weizen- und Maisstärke, Saccharin, NaCl bestand, die mit Aurantiagelb gefärbt u. mit Vanille parfümiert war, Eigelb war nicht darin. Bei einer Reihe im Kleinhandel gekauften Eiscremen zeigte es sich, daß 10% davon mit diesem Präparate hergestellt worden waren. In einem fand sich eine ähnliche Mischung, die Haferstärke und Martiusgelb enthielt. Ähnliche Präparate, Ovolin u. Omletin, haben AMBUL (Jahresb. d. Kant. St. Gallen 1906) und MANSFELD (Jahresb. d. Unters. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1906) schon früher beschrieben. (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 1—4. Januar 1908. [Juni 1907.] Florenz. Scuola d'Appl. di Sanita Milit.) HEIDUSCHKA.

Pharmazeutische Chemie.

A. Gawalowski, *Alcho (Aluminium carbonicum)*. (Vgl. Pharm. Post **38**. 756; C. **1906**. I. 640.) Vf. stellt neue Konstitutionsformeln für Alcho auf; es gibt, mit H_2SO_4 behandelt, ein Sulfat, das anders als $Al_2(SO_4)_3$ krystallisiert, jedoch sofort unter N-Entw. in dieses $Al_2(SO_4)_3$ übergeht, wenn einige Tropfen HNO_3 zugesetzt werden. (Pharm. Post **41**. 174. 21/2. 258. 17/3.) BLOCH.

Blau, *Alcho*. Polemik gegen GAWALOWSKI. (Pharm. Post **41**. 247—48. 13/3.) BLOCH.

G. Weigel, *Lignum et radix Muira-puama*. Vf. beschreibt eingehend diese Droge. Als Stammpflanze wird einerseits Liriosma ovata Miers, eine im Staate Amazonas heimische Oleacee, angegeben. REBOURGEON dagegen nennt als Stammpflanze eine Acanthacee: Acanthea virilis. Die Stammpflanze ist demnach noch nicht sicher festgestellt. Ferner werden die botanischen Merkmale angeführt. Die Bestandteile der Droge sind nach REBOURGEON: Äth. Öl, eine krystallinische Substanz, Gerbstoff, Phlobaphene und andere indifferente Stoffe. PECKOLT fand kein äth. Öl, dagegen 0,055% einer krystallinischen Substanz von bitterem Geschmack, die er *Muyrapuamin* nennt. Es ist unl. in k., l. in h. W., ll. in A., Ä. und angesäuertem W. In einer solchen Lsg. soll MAYERs Reagens einen weißen, Pikrinsäure einen hellgelben, Jodjodkalium einen braunroten Nd. erzeugen. PECKOLD isolierte auch 0,475% amorphen Bitterstoff, 0,38% einer fettartigen Substanz und 2 braungefärbte Harzsäuren, 0,605% einer α-Harzsäure von gewürzhaftem, schwach beißendem Nachgeschmack u. 0,723% einer β-Harzsäure von eigentümlich harzigem Geschmack. — Nach GOLL ist die Droge ein Tonikum für das Zentralnervensystem. Sie wird als Aphrodisiakum gebraucht, des weiteren gibt Vf. ihre verschiedenen Anwendungsformen an. (Pharm. Zentralhalle **49**. 139—41. 20/2. Hamburg.) HEIDUSCHKA.

Hugo Kühl, *Über Asa foetida, Benzoe und Myrrha und die aus ihnen dargestellten Tinkturen*. Die Unters. der Tinkturen ergab folgendes: Tinctura Asae

foetidae. Bei 2 durch Perkolation der Droge mit A. hergestellten Tinkturen war die D. = 0,835 und 0,84, der Trockenrückstand betrug in 100 ccm 2,9 und 2,25 g. 3 auf gewöhnliche Weise hergestellte Tinkturen zeigten folgende Werte für D. und Trockenrückstand: 1. e massa 0,825 und 3,06 g. 2. ex amygdalis 0,826 und 3,64 g. 3. Aus Pulver 0,824 u. 3,688 g. Wird das Gummiharz bei 30—40° mit A. extrahiert, so vermehrt sich der Trockenrückstand, derselbe betrug bei 3 solchen Verss. 3,45 bis 4,10%. Der Trockenrückstand wurde wie folgt bestimmt: 50 ccm Tinktur wurden verdampft u. der Rückstand 3 Stdn. im Thermostaten bei 80° getrocknet. — Tinctura Benzoes Siam. Bei 2 Handelsmustern war die D. = 0,887 und 0,885, der bei 45° getrocknete Rückstand betrug 13,4515 und 12,2%, der bei 80° getrocknete 11,203 u. 10,4%. Bemerkenswert war die Ausscheidung zarter Krystallnadeln beim Eindampfen des ersten Musters. Eine Tinktur, aus Tränen hergestellt, hatte die D. 0,916, und der hellrote, nach Vanille riechende Trockenrückstand (bei 80°) betrug 13,8 g. — Tinctura Benzoes Sumatra. 2 Handelsmuster hatten die D. 0,875 und 0,87, der Trockenrückstand bei 45° betrug 11,596 und 10,897%, der bei 80° 9,858 u. 9,3%. Eine Tinktur, aus Sumatrabenzoe Qualität I hergestellt, hatte die D. 0,887 u. einen Trockenrückstand bei 80° von 10,94%, bei Qualität II waren die Werte 0,873 u. 9,6%. — Die Unters. von 9 verschiedenen Handelssorten Myrrha ergab folgende Zahlen: Höchst: 1,022 g Harz ergaben 0,06 g Asche, SZ. 12,048, EZ. 103,175, VZ. 110,2. Niedrigst: 1 g Harz ergab 0,04 g Asche, SZ. 6,024, EZ. 32,12, VZ. 38,154. — Von 8 verschiedenen Tincturae Myrrhae wurden folgende Untersuchungsresultate erhalten: Höchst: D. 0,847, SZ. 10,4, EZ. 72,29, VZ. 80,32, Trockenrückstand bei 80° 2,224 g. Niedrigst: D. 0,841, SZ. 7,07, EZ. 12,48, VZ. 22,042, Trockenrückstand 0,8465 g. Bei einer Tinct. Myrrhae electae, aus ganzen Myrrhen bei 35—40° hergestellt, betrug die D. 0,8447, SZ. 14,056, EZ. 80,32, VZ. 94,376, Trockenrückstand 2,013 g; bei einer Tinct. Myrrhae naturalis, aus grob gepulvertem Harz bei 33—40° hergestellt, die D. 0,841, SZ. 8,032, EZ. 16,064, VZ. 24,096, Trockenrückstand 1,5 g.

Vf. empfiehlt zur Erzielung guter Tinkturen die Verdrängungsmethode, bei der bessere Ausbeuten erhalten werden, wenn man bei 30—40° auszieht. Die Best. des Trockenrückstandes ist zu empfehlen. Die aus Siambenzoe hergestellte Tinktur hinterläßt einen schön hellroten Rückstand, die aus Sumatrabenzoe bereitete dagegen einen schmutzig braunroten. Ferner gibt die Best. des Trockenrückstandes einen wesentlichen Aufschluß darüber, bis zu welchem Grade die Droge erschöpft ist. Selbstverständlich müssen die Beststt. in übereinstimmender Weise ausgeführt werden. Der vom Vf. eingeschlagene Weg hat den Nachteil, daß die flüchtigen Stoffe zum großen Teil nicht mitbestimmt werden. Wählt man den anderen Weg, so ist ein Austrocknen während längerer Zeit erforderlich. (Apoth.-Ztg. **23**. 161 bis 163. 22/2.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Frühling, *Flüssiger Eisenvitriol.* Zur Vertilgung von Unkraut in Getreidefeldern dient eine Lsg. von Eisenvitriol, mit welcher die jungen Pflanzen mittels einer Spritze benäßt werden. Dieses Spritzwasser auf dem Felde herzustellen, ist wegen des nur sehr allmählich erfolgenden und fortwährendes Rühren erfordernden Auflösens der Krystalle umständlich. Ein „flüssiger Eisenvitriol" soll die Darst. eines solchen Spritzwassers mühelos machen und leichter und genauer abzumessen und wirksamer sein. — Der flüssige Eisenvitriol ist eine schwere, breiartige, weiße Fl., welche sich leicht und in jedem Verhältnis und ohne Rückstand mit k. W. mischen läßt; er enthält etwa 78% $FeSO_4 + 7H_2O$ u. 22% freie Schwefelsäure.

Mischt man grob zerriebenes, grünes Krystallsalz in diesem Mengenverhältnis mit konz. H_2SO_4 (D. 1,84), so entsteht sofort, indem die Schwefelsäure dem Salz alles Krystallwasser entzieht, das weiße, wasserfreie Salz in feinster Zerteilung mit H_2SO_4 als der oben beschriebene, dickflüssige Brei. Gibt man zu 1 kg fl. Eisenvitriol 10 l W. nach der Vorschrift zur Herst. von „Spritzwasser", so geht die Auflösung fast augenblicklich vor sich und man erhält ein Spritzwasser, welches etwa 7% kryst. Eisenvitriol, aber auch 2% konz. H_2SO_4 enthält. Diese Schwefelsäure schädigt nicht nur das Unkraut, sondern auch die Kulturpflanzen, Spritzgeräte etc., so daß von dem Gebrauch dieses Mittels abzuraten ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 70—71. 29/2. [19/2.] Braunschweig.) BLOCH.

Leslie C. Coleman, *Untersuchungen über Nitrifikation.* Die Nitrifikation wird durch Zusatz von kleineren Mengen *Glucose* zum nichtsterilisierten *Boden* ganz bedeutend beschleunigt. Der begünstigende Einfluß der Glucose zeigt sich am stärksten bei günstigen Temperaturbedingungen in der 2. u. 3. Woche nach dem Zusatz, nachher nimmt seine Wrkg. ab und kann sich sogar in eine scheinbare Hemmung umwandeln; letztere ist aber auf eine durch die Ggw. organischer Stoffe beschleunigte Denitrifikation zurückzuführen. Nitrifikation u. Denitrifikation können demnach zu gleicher Zeit im Boden stattfinden. Rohrzucker, Glycerin und Lactose in geringer Konzentration dem Boden zugesetzt, scheinen die Nitrifikation schwach zu begünstigen; Calciumbutyrat ließ keine Wrkg. erkennen, Calciumacetat scheint die Nitrifikation zu hemmen. Stark hemmend wirkten Pepton und Harnstoff (0,5 resp. 0,75% im Boden.)

Der Luftzutritt spielt bei der Nitrifikation im Boden eine sehr wesentliche Rolle; daher wird die Nitrifikation durch zu großen, den Luftzutritt hemmenden Wassergehalt (26%) des Bodens sehr verlangsamt. Trockenheit scheint etwas ähnlich, nur nicht so stark zu wirken. Das Feuchtigkeitsoptimum für die Nitrifikation in einem Lehmboden bewegt sich um 16%; bei 10% wie auch bei 26% ist die Nitrifikation stark gehemmt. Zu großer Wassergehalt des Bodens verwandelt die für letztere günstige Wrkg. der Glucose in das Gegenteil.

In annähernd reinen Kulturen des Nitrat-, resp. Nitritbildners in sterilem Sand, bezw. steriler Erde wirken Zugaben kleiner Mengen (0,02—0,05%) Glucose beschleunigend auf die Nitrifikation, wobei die Glucose verschwindet. Der Nitrat- und Nitritbildner assimiliert CO_2; das Verhältnis zwischen oxydiertem N und assimiliertem C scheint bei dem Nitratbildner etwas höher zu liegen, als bei dem Nitritbildner. Für beide ist wahrscheinlich die CO_2 der Luft nur am Anfang nötig, nachher scheinen beide aus dem im Nährsubstrat vorhandenen Carbonat den für ihr Gedeihen nötigen C beziehen zu können. Glucose vermag als C-Quelle des Nitratbildners die Luft-CO_2 nicht zu ersetzen. Wahrscheinlich kann die Glucose bis zu einem gewissen Grade als Ersatzenergiequelle dienen; die so erlangte Energie würde die nitrifizierenden Bakterien dann zu verstärkter Oxydation von NH_3, bezw. N_2O_3 befähigen. — CS_2 wirkt anfangs stark hemmend, später aber beschleunigend auf die Nitrifikation im Boden ein. Hier handelt es sich sicherlich um eine Reizwrkg. des CS_2 auf die nitrifizierenden Mikroben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. H. Abt. **20**. 401—20. 17/2. 484—513. 5/3. Göttingen. Landw. bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

R. Perotti, *Über den mikrochemischen Prozeß der Ammonisation im Ackerboden.* Die *Ammoniakbildung* aus dem für Pflanzen giftigen *Calciumcyanamid* beruht auf einem autolytischen Vorgang. Der pflanzliche Organismus ist imstande, eine autolytische Ammonisation vor sich gehen zu lassen, was nach Vf. für die bakterielle B. von NH_3 aus Calciumcyanamid zutrifft. Da letzteres giftig ist, so würden die

Mikroben, welche durch besondere lokale Umstände oder infolge spezifischer Resistenz dem Tode entgehen, an dem Calciumcyanamid ihre autolytische Tätigkeit entfalten; dagegen müßte, da das *Dicyandiamid* unschädlich ist, die biologische Veranlassung zur Entfaltung dieser Tätigkeit fehlen. Wendet man aber, wie Verss. lehrten, letzteres in Konzentrationen an, die giftige Wrkg. auszuüben imstande sind, so tritt auch hier B. von NH_3 ein. Dies bestätigt die Auffassung von einem biochemischen Vorgange der NH_3-Bildung aus N-haltigen Verbb., welche man ihrer giftigen Eigenschaften wegen bis jetzt für ungeeignet zum Gebrauche als Ackerbodendüngungsmittel ansehen wollte. Man wird diese Tatsache bei den Prozessen der Umwandlung dieser Stoffe in für die Pflanzen assimilierbare Verbb., sowie bei der Feststellung der Normen ihrer direkten praktischen Verwendung von jetzt ab zu berücksichtigen haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 514—18. 5/3. Rom. Landw.-bakteriol. Lab.) PROSKAUER.

J. Volhard, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit des auf Rieselfeldern gewonnenen Grasheues.* Zu den Verss. diente ein jüngerer u. ein älterer Schnitt eines durch Trocknen auf Reitern gewonnenen *Rieselheues.* Die beiden *Heusorten* enthielten in der 84,71, bezw. 84,26% betragenden Trockensubstanz (Werte für den jüngeren Schnitt voranstehend) 23,23 und 20,93% Rohprotein, 17,08 und 14,18% Eiweiß, 3,28 und 2,92% Rohfett, 33,47 und 37,26% N-freie Extraktstoffe, 27,48 und 28,15% Rohfaser und 12,34 und 10,74% Asche. An verdaulichen Nährstoffen (an 2 Hammeln bestimmt) enthielt die Trockensubstanz 17,10, bezw. 15,03% Rohprotein, 1,60, bezw. 1,29% Rohfett, 19,74, bezw. 21,65% N-freie Extraktstoffe, 18,99, bezw. 18,99% Rohfaser und 10,75, bezw. 8,28% Rohprotein. Beide Tiere konnten nicht dazu gebracht werden, mehr als 800 g des Rieselheues pro Tag zu verzehren; sie nahmen sehr viel Tränkwasser auf und sonderten auffallend viel Harn ab, wohl infolge des hohen Gehalts an Alkalien u. N-haltigen Stoffen. Gesundheitsstörungen traten nicht ein. Der jüngere Schnitt enthielt 1,74%, der ältere 1,39% Chlor, beide enthielten 0,475% Nitrat-N (im Mittel der nach der volumetrischen und der Reduktionsmethode erhaltenen Zahlen. (Landw. Vers.-Stat. 68. 11—18. 29/2. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Paul Ehrenberg, *Einige Mitteilungen über die Zusammensetzung des Heues von Spüljauchenrieselwiesen und die Frage der Fütterung von phosphorsaurem Kalk.* Vf. teilt die Analysen von 13 Grasproben von den Berliner Rieselfeldern mit. Als Charakteristikum des Grases, bezw. Heues von Spüljauchenrieselwiesen darf der hohe Gehalt an Rohprotein (19,1—28,17% der Trockensubstanz) und an Eiweiß (14,01—17,75% der Trockensubstanz) angesehen werden, der die Werte des n. Heues weit übersteigt. Dies wurde auch an je einer Probe Natur- und Rieselheu aus 3 verschiedenen Wirtschaften beobachtet. Die Ansicht, daß der Gehalt von Rieselheu an CaO und P_2O_5 nahezu normal ist, konnte Vf. nicht bestätigen, da er in den erwähnten 6 Heuproben durchgängig beim Naturheu einen viel höheren CaO-Gehalt u. niedrigeren P_2O_5-Gehalt fand als in dem entsprechenden Rieselheu. Vf. schließt hieran eine eingehende Erörterung der Frage, ob u. inwieweit bei der Verfütterung von Rieselgras oder -heu eine Beigabe von kohlensaurem *Kalk* (Schlämmkreide) oder phosphorsaurem Kalk zu empfehlen ist. (Landw. Vers.-Stat. 68. 19—38. 29/2. Breslau. Agrik.-chem. u. bakteriol. Inst. u. Abt. f. Bodenforschung d. Inst. f. Pflanzenproduktionslehre d. Univ.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. A. Blanc, *Über die Anwesenheit von Thorium in der römischen Erde.* Der Vf. hat früher (Philos. Magazine [6] **13**. 378; C. **1907**. I. 1348) gezeigt, daß in der Luft auch radioaktive Prodd. des Thoriums vorhanden sind. Bisher hat noch niemand versucht, festzustellen, wie groß der Thoriumgehalt des gewöhnlichen Erdbodens ist.

Der Vf. sammelt 3 Tage lang auf einem auf ca. 480 Volt geladenen Cu-Draht, der sich in einer Glasglocke befindet, die aus der von der Glasglocke bedeckten Bodenfläche kommende induzierte gasförmige Thoraktivität auf; die Luft unter der Glocke wird dabei durch Phosphornebel leitend gemacht. Während die Ra-Aktivität der Atmosphäre schwankt, bleibt die Th-Aktivität sehr konstant. Aus dem Abfall der Aktivität des Drahtes kann die dem Th zukommende Aktivität leicht extrapoliert werden. Verss. mit einem Gemisch von Thoriumhydroxyd und Erde zeigen, daß die Emanation liefernde Schicht des Bodens höchstens 1 cm dick sein kann. Durch Vergleich einer kleinen Fläche Erde, deren Thoriumgehalt bekannt ist, ergibt sich, daß der Erdboden etwa 0,0017% Thorhydroxyd enthalten kann. Es scheint, daß das Th für die Radioaktivität der Erdkruste fast noch wichtiger ist, als das Ra. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 101—6. 2/2. Rom. Phys. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

J. Thoulet, *Über die mögliche Gegenwart von mikroskopischen Diamanten auf einem Meeresboden und in einer Humusprobe.* Vf. fand bei der Unters. einer 1895 im Golf von Gascogne aus 500 m Tiefe entnommenen Probe Meeresboden, sowie in einer von einem durch den Wald von Haye nach Liverdun führenden Pfad abgehobenen Humusprobe eine sehr geringe Menge eines Minerals von 0,225—0,600 mm Durchmesser, in dem möglicherweise Diamant vorliegen könnte. Neue Proben von Meeresboden aus 2200 m Tiefe und von Humus aus der gleichen Gegend enthielten das betreffende Mineral nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 351—52. [17/2.*].) Düsterbehn.

J. V. Želízko, *Das Goldvorkommen in Südböhmen.* Namentlich in der Gegend von Kasejovitz führen die in der Kontaktzone zwischen Gneis u. Granit reichlichen Quarzgänge Gold, u. zwar in Schwefelarsenkiesen u. Tellurerzen (Nagyapit, Petzit, Sylvanit), aber auch als Freigold. Wirkliche Durchschnittsanalysen sind noch nicht gemacht worden; nach Probeanalysen wird pro Tonne auf einen Gehalt von 35 bis 80 g Au geschlossen, auch Silber bricht mit ein, u. Imprägnationen reichen in das Nebengestein hinein. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 63—65. 19/2.) Etzold.

Aurelio Serra, *Über einige Basalte des nördlichen Sardiniens.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 353; C. **1907**. II. 1652) bestimmte Vf. die Natur einiger sardinischer Basalte. Der Monte San Matteo weist Plagioklas, Augit, Olivin, Magnetit und Ilmenit auf, ist danach ebenfalls ein Feldspatbasalt. Dieselben Bestandteile enthält der Monte Massa, nähert sich mehr dem Basalt von Coloru als dem von S. Matteo. In dem Colata Ferru Ezzu finden sich Hypersthen, Augit, Magnetit, Apatit u. Ilmenit, er steht mineralogisch zwischen den Andesiten und Basalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 129—37. 2/2. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

P. Phillips Bedson, *Bemerkungen über die nächsten Bestandteile von Kohle.* Vf. hat schon früher die Aufmerksamkeit auf die *Lösungsfähigkeit von Pyridin für*

Kohle gelenkt und berichtet jetzt über die Ergebnisse einer Unters. von 6 Kohleproben der Redhaugh Gas Works, 4 Cannelkohlen und einer Broxburn Oil Shale. Die Unters. der 6 ersten Kohlearten zeigt eine auffallende Übereinstimmung zwischen den Mengen der Extraktivstoffe einerseits u. der flüchtigen Stoffe andererseits. Bei den 5 letzten Kohlen ist aber von einer derartigen Übereinstimmung gar nichts zu merken und die Menge der Extraktivstoffe immer geringer als die der flüchtigen Stoffe, so daß an eine gesetzmäßige Beziehung zwischen beiden Werten bis jetzt noch nicht gedacht werden kann.

Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur bringt Vf. noch über eine von **Herbert Blair** begonnene Unters. der „bright coal" Busly Seam, Boitley Colliery eine vorläufige Mitteilung. Aus dem Pyridinextrakt der Kohle wurden mittels PAe. mit Wasserdampf flüchtige, rot durchscheinende Krystalle, F. 65°, erhalten. Der äth. Auszug des Pyridinextraktes war ein braunes Harz, lieferte aber beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, sowie einer basischen und einer sauren Substanz. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 147—50. 29/2. [16/1.] Newcastle.) LEIMBACH.

W. E. Ringer und **J. M. P. Klingen**, *Nitrate, Nitrite und Ammoniak in Meerwasser.* Vff. besprechen an der Hand der Arbeiten von K. BRANDT (Wissenschaftl. Meeresunterss. Abt. Kiel. N. F. **3**. 4. 228. **6**. 27) u. NATHANSON (Abhandlungen der math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften **29**. Nr. 5) die Bedeutung der Stickstoffverbb. für die Produktivität des Meeres u. der Beziehungen ihres V. im Meere zu der gleichzeitigen Ggw. von Bakterien, zu den Algen, zu der Nähe der Küste und zu den vertikalen Meeresströmungen, u. haben mit einer von RABEN (Wissenschaftl. Meeresunterss. Abt. Kiel. N. F. **8**. 83. 279) ausgearbeiteten Methode für eine große Anzahl Meerwasserproben den Gehalt an NH_3, N_2O_3 und N_2O_5 bestimmt. Die gefundenen Werte müssen im Original nachgelesen werden. Die Best. von salpetriger S. durch Abdestillieren aus essigsaurer Lsg., welche bei Lsgg. in destilliertem W. ziemlich befriedigende Resultate gegeben hatte, führte bei Meerwasser u. zuweilen auch bei Trinkwasser zu keinen brauchbaren Werten. In W. mit niedrigem Salzgehalt gab das Abdestillieren mit MgO für die Ammoniakbest. einige Male zu niedrige Werte. Von den vorgeschlagenen Reduktionsmethoden gab die mit Natriumamalgam, obwohl auch hier die Reduktion nicht vollständig war, bessere Resultate als die mit metallischem Al bei gewöhnlicher Temperatur; die Reduktion mit Aluminiumamalgam aber kann nur gebraucht werden, wenn es genügt, den Nitrat- u. Nitritgehalt angenähert zu wissen.

Eine besondere Unters. des W. aus der Nordsee u. der Zuidersee weist darauf hin, daß der Ammoniakgehalt des Meerwassers im Sommer niedriger ist als im Winter, und daß auch für den Gehalt des Meerwassers an N_2O_5 und N_2O_3 eine gleiche Periodizität besteht. (Chemisch Weekblad **5**. 147—68. 7/3. 1908. [Okt. 1907.] Helder.) LEIMBACH.

J. Joly, *Die Radioaktivität von Seewasser.* Die bisher vorliegenden Beststt. des Radiumgehaltes von Seewasser und Seesalz weichen nicht unerheblich voneinander ab (STRUTT, Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 151, C. **1906**. II. 1137; EVE, Philos. Magazine [6] **13**. 248; C. **1907**. I. 754). Daher hat Vf. eine Reihe von Seewasserproben der verschiedensten Herkunft auf ihren Ra-Gehalt geprüft, indem er nach dem Einengen die gesamte Emanation in ein Elektroskop führte und mit der aus einer bekannten Menge Pechblende entwickelten Emanation verglich. Er erhält ebenfalls wechselnde Werte, die jedoch stets größer waren als die der früheren Autoren. Schließlich stellte sich heraus, daß man zu kleine Werte erhielt, wenn nicht beim Einengen der Lsg. die B. eines Nd. verhindert, der einen

Teil des Ra in nicht emanierender Form mitreißt. Macht man die Lsg. mit HCl sauer, so erhält man ungefähre Übereinstimmung der verschiedenen W.-Proben, und zwar im Mittel $0{,}0172 \cdot 10^{-12}$ g Ra in 1 g Seewasser. Diejenigen Proben, die die stärkste Aktivität besitzen, enthalten im Mittel $0{,}0217 \cdot 10^{-12}$ g. Daß die *Luft über dem Ozean* mehr Emanation enthält als auf dem Festlande (Eve, l. c.), erklärt sich dadurch, daß infolge der Konvektion auch tiefere Schichten des Meeres ihre Emanation an die Luft abgeben, während auf dem Festlande nur die Oberflächen im Austausch mit der Atmosphäre stehen. (Philos. Magazine [6] **15**. 385—93. März. Univ. of Dublin.) Sackur.

Analytische Chemie.

M. Stoecker und **W. Rothenbach**, *Ein Calorimeter zur Bestimmung des Heizwertes von kleinen Gasmengen.* Vff. beschreiben ein von ihnen konstruiertes, neues Calorimeter. Das Verbrennungsgefäß desselben (Fig. 39) besteht aus einem 2,5 cm weiten Glasrohr, das in der Mitte zu einer tubulierten Kugel aufgeblasen ist. Das obere Ende ist verjüngt u. rechtwinklig abgebogen. Hier wird der O zugeführt. 5 cm über dem Boden des Gefäßes zweigt die 2,5 m lange und 8—10 mm weite Kühlschlange für die Verbrennungsgase ab. Das untere Ende des Mittelstückes ist auch verjüngt, rechtwinklig abgebogen und mit einer Teilung versehen als Meßgefäß für das Kondenswasser ausgebildet. Die Menge des gebildeten Verbrennungswassers läßt sich genau feststellen, da die Röhre in $^1/_{10}$ cm geteilt, somit eine Ablesung auf 0,05 ccm leicht möglich ist. In dem Tubus ist eine Messinghülse sorgfältig eingeschliffen, in die drei dünne Röhren eingekittet sind, eine für das Gas, zwei für die Zündungsdrähte. Das Verbrennungsgefäß steht in einem Wassergefäß, wie es von Malher (Études sur les combust. solides, liq. et g., Paris 1903, S. 11; C. **1903**. II. 1302) beschrieben wird. Das Gas wird in einem Gefäß von genau 1 l Inhalt nach Junker (Journ. f. Gasbeleuchtung **46**. 1012) abgemessen. Von diesem in einem großen Wasserbehälter ruhenden Meßgefäß passiert das Gas eine Capillare (35 cm lang und 0,8 mm weit). Die Capillare ist so gewählt, daß das Gas bei vollständig geöffneten Hähnen am Meßgefäß an der Porzellancapillare mit einer Flamme von 1,5 cm Länge verbrennt. Die O-Zufuhr ist ähnlich eingerichtet, wie sie Hempel beschreibt. — Die Fehlergrenze des App. beträgt $\pm 0{,}5\,\%$. Die Übereinstimmung mit dem Junkerschen Calorimeter war eine gute. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 121—24. 15/2. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) Heiduschka.

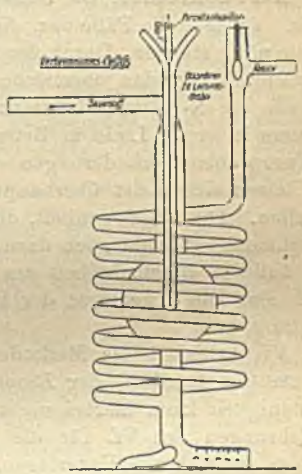


Fig. 39.

O. v. Spindler, *Ein Apparat zur Nachprüfung von Büretten und Pipetten, sowie Quecksilbermeßröhren.* Der App. soll nicht die sehr genaue Auswägung der Meßgefäße ersetzen, sondern soll eine schnell auszuführende Kontrolle gestatten, ob die Graduierung der betreffenden Büretten oder Pipetten die zulässige Fehlergrenze nicht überschreitet. Er stellt eine Modifikation der Ostwaldschen Pipette dar, gestattet aber die gleichzeitige Messung größerer Quantitäten. Das Prinzip ist

folgendes; das zu prüfende Gefäß wird auf den längeren Schenkel eines U-förmigen Glasrohres gesetzt, eine Normalpipette (z. B. 10 ccm in $^1/_{10}$ geteilt) auf den kürzeren; die Verb. geschieht durch starken Kautschukschlauch. Beide Schenkel tragen Glashähne; ein weiterer Hahn gestattet unten am U-Rohr die Entleerung, u. ein vierter dient zum Abschluß eines seitlichen Stutzens, durch den man mittels Schlauch und Reservoirkugel die Meßgefäße füllen kann. Durch entsprechende Hahnregulierung füllt man das zu prüfende Gefäß bis zur oberen Marke mit destilliertem W., während die geeichte (innen benetzte) Pipette auf 0 eingestellt wird. Jedes aus ersterem Gefäß durch das U-Rohr fließende Flüssigkeitsquantum kann in letzterer abgelesen werden; die Normalpipette entleert man beliebig oft durch Öffnen des unteren Hahns. Soll eine Hg-Meßröhre geeicht werden, so läßt sich die Einrichtung so treffen, daß das ausfließende Hg ein entsprechendes Quantum W. in die Normalpipette drängt. — Der durch Figur erläuterte App. wird von Auer & Cie., Zürich, geliefert. Bezüglich der Handhabung im einzelnen sei auf das Original verwiesen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 145—48. 7/3. Zürich.) Jost.

Karl Schreiber, *Die chemische Untersuchung von Trinkwasser an der Entnahmestelle.* Vf. legt die Fälle dar, die die chemische Unters. des Trinkwassers an Ort u. Stelle nötig machen. Durch den Zutritt von O zum W. u. das Entweichen gasförmiger Bestandteile werden chemische Umsetzungen in manchen Wässern hervorgerufen. Gerade die N-haltigen Substanzen, die für die hygienische Beurteilung eines Trinkwassers in erster Linie in Betracht kommen, können bei der Aufbewahrung der Wasserproben Veränderungen eingehen. Tonige Trübungen und Färbungen des W. lassen sich meist überhaupt nur an frisch entnommenen Proben richtig beurteilen. Die Gepflogenheit, die chemische Unters. an eingesandten Proben vorzunehmen, hat wohl auch dazu geführt, daß von vielen Analytikern die Feststellung der äußeren Beschaffenheit des W. mehr oder weniger vernachlässigt wird. Dennoch sind die Ergebnisse der Prüfung des W. durch die Sinne von großer Bedeutung.

Vf. kritisiert die Methode für *Unters. des W. am Ort der Entnahme* von Thresh in London, der *Reagenzien in Tablettenform* verwendet. Von chemischer Genauigkeit kann hierbei nicht die Rede sein, das Verf. gibt aber nach den eigenen Erfahrungen des Vf. für die hygienische Beurteilung der Wässer in manchen Fällen ausreichende Unterlagen. Vf. hat deshalb zusammen mit Klut das Threshsche Verf. zu verbessern gesucht; dadurch ist der von der Firma E. Merck in Darmstadt in den Handel gebrachte Analysenkasten entstanden. Vf. geht näher auf die Feststellung der Farbenintensität, die oft in gewissem Zusammenhange mit dem $KMnO_4$-Verbrauch steht, wenn nicht Fe-Verbb. in Betracht kommen, ein. Die Rk. wird mit Lackmuspapier und Rosolsäure festgestellt; durch letztere wird ein Gehalt von etwa 10 mg im l freier CO_2 schon bemerkbar. Bei dieser Menge CO_2 kann Blei in sanitär bedenklicher Menge gelöst werden. Bei Wässern, die eine deutliche Rosolsäurerk. nicht ergeben und außerdem noch eine Carbonathärte von nicht unter 7° aufweisen, während N_2O_5 fehlt, besteht nicht die Gefahr der Bleilsg. — Der Kasten enthält Nesslers Reagens für 50 ccm W. je in einer Ampulle. An Ort und Stelle wird ferner noch auf N_2O_3, bezw. N_2O_5 geprüft. — Es ist darauf zu achten, ob sich bei Zusatz des Nesslerschen Reagens weißliche Trübung oder Flockenbildung einstellt; da sich infolge des Gehaltes des Nesslerschen Reagens an NaOH die CaO- u. MgO-Verbb. ausscheiden, so kann man nach Klut, wenn diese letztere Erscheinung eintritt, darauf schließen, daß die Härte des W. über 18° beträgt. — Die Vorrichtung enthält außerdem Tabletten für die Oxydierbarkeits-, Chlor-, Härte- u. Eisenbestimmung. (Z. f. Medizinalbeamte **1908**. Heft 1.

Berlin. K. Versuchs- u. Prüfungsanstalt f. Wasservers. u. Abwässerbeseit. — Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Wladimir Rudnew, *Über gleichzeitiges Fixieren, Entwässern und nachfolgendes Einbetten histologischer Objekte in einer ätheralkoholischen Celloidinlösung und über die Anwendung dieser Methode für das Studium des Nervensystems.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Hauptbedingung dieser Methode besteht darin, daß die zu untersuchenden, von einem frisch getöteten Tiere genommenen Stücke in der genannten Lsg. 3—4 Wochen gelassen, dann, wie gewöhnlich, mittels Durchziehens durch dichtes Celloidin auf Holzblöckchen geklebt und zum Schneiden in 70%ig. A. gehärtet werden. Der Ä. erhöht als Beimengung zum A. dessen Koagulationsvermögen und vermindert die zu stürmische Runzelung, die dieser hervorruft. Die Wrkg. des Celloidins dürfte eine mechanische sein, indem es den ganzen, nach der koagulierenden Wrkg. des Ä. und des A. übriggebliebenen Rest bindet und zusammenhält. Diese Wrkg. des Celloidins und andererseits die Vermeidung des Waschens, Härtens und Entwässerns schließt die Möglichkeit der Diffusion vom Objekt nach der Fixationsfl. zu aus. — Die Methode empfiehlt sich durch ihre Einfachheit, bietet der elementaren histologischen Forschung einige Vorteile u. dürfte auch zu gewissen cytologischen Zwecken, besonders zur Unters. des Nervensystems dienen. Nach ihrer Anwendung sind verschiedene Färbungen möglich. Mängel der Methode bestehen in der Dicke der Schnitte und andererseits darin, daß sich manche Organe bei dieser Behandlung aus bisher unbekannten Gründen schlecht fixieren. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 243—53. 17/12. [2/8.] 1907. Moskau. Histolog. Lab. der Univ.) BUSCH.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* Wie früher (S. 761) Nachweis der „unl. Stoffe" *Calcium-*, *Barium-*, *Strontium-* u. *Bleisulfat*, *Silberhalogenide*, *Antimon-* und *Zinkoxyd* (Sb_2O_3 u. SnO_2), *Aluminium-*, *Chrom-* u. *Eisenoxyd* (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3) *Kieselsäure* und *Silicate*, *Calciumfluorid* und *Schwefel*. (Chemisch Weekblad **5**. 129—42. 29/2. [Febr.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Fran Tućan, *Mikrochemische Reaktionen des Gipses und Anhydrits.* Wenn Vf. als Gips oder Anhydrit zu deutende Kryställchen und Körnchen aus Kalksteinen und Dolomiten der Karstgebiete einige Stunden in reinem W. kochte und einen Tropfen auf dem Objektglase eintrocknete, so erhielt er Sphärokrystalle von Anhydrit. Wurde die wss. Lsg. etwas angesäuert, so resultierten nadelförmige, zu Strahlenbüscheln vereinigte Anhydritkryställchen. Gips entstand niemals. (Vgl. dazu BERGs Resultate S. 64.) (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 134—36. 1/3. Zagreb.) HAZARD.

T. G. Brodie u. **Winifred C. Cullis**, *Die Analyse von Sauerstoff und Kohlensäure in kleinen Volumina von Salzlösungen.* Die beschriebene Methode ist eine Verbesserung des Verf. von BARCROFT u. HAMILL. Die in der zu analysierenden Fl. (ca. 10 ccm) gel. Gase werden nach dem Ansäuern der Lsg. mit verd. H_2SO_4 durch mehrmaliges Aufkochen in einem evakuierten App. in die capillare Meßröhre getrieben. Dort wird, nach Berücksichtigung der nötigen Korrekturen (cf. Original), die CO_2, bezw. der O durch Kaliumlsg., bezw. pyrogallolsaures Kalium absorbiert und bestimmt. (Journ. of Physiol. **36**. 405—13. 28/2. London. Physiol. Labor. of the London School of Medicine for Women.) ABDERHALDEN.

George Steiger, *Die Bestimmung kleiner Mengen Fluor.* Die vom Vf. angegebene Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß die Ggw. von *Fluor*

einen bleichenden Einfluß auf die gelbe Färbung ausübt, die bei der Oxydation einer Titanlsg. mit Wasserstoffperoxyd entsteht. Eine Lsg. einer bekannten Menge Ti, die auch das zu bestimmende F enthält, wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem Colorimeter mit einer zweiten, die gleiche prozentuale Menge Ti enthaltenden Lsg. verglichen. Aus der Stärke des Verblassens kann der Prozentgehalt an F berechnet werden. Bei Gesteinsgemischen, die nur einige Zehntelprozente F enthalten, werden 2 g des feingepulverten Materials in der 4—5fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen. Bei SiO_2-armen *Gesteinen* wird SiO_2 zugesetzt, da 50% SiO_2 zugegen sein müssen. Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt und aus der Lsg. durch 15—20 Minuten langes Erwärmen mit Ammoniumcarbonat alles Al und die Hauptmenge der SiO_2 ausgefällt. Nach mindestens einstündigem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen (25 oder 30 ccm) eingedampft und nochmals filtriert. Die vollkommen klare Lsg., die kein Al u. nicht mehr als 25 mg SiO_2 enthalten darf, wird nun in eine 100 ccm-Flasche gebracht und vorsichtig mit H_2SO_4 fast vollkommen neutralisiert. Durch starkes Schütteln wird nun der CO_2-Überschuß entfernt und dann vollkommen angesäuert. Wenn vor dem Schütteln überschüssige S. zugegen ist, so treten F-Verluste ein. Bei großem F-Gehalt wird ein aliquoter Teil der Lsg., der nicht mehr als 2—3 mg F enthält, genommen, dieser mit 20 ccm eingestellter Titansulfatlsg. (1 ccm = 0,0001 g TiO_2) und 2—3 ccm H_2O_2 versetzt u. bis zur Marke mit W. aufgefüllt. Diese Lsg. wird nun im Colorimeter gegen eine Vergleichslösung eingestellt, die aus 20 ccm der normalen Ti-Lsg. und 2—3 ccm H_2O_2 durch Verdünnen auf 100 ccm dargestellt worden ist. Die beiden Lsgg. haben denselben Prozentgehalt an Ti und sollten deshalb dieselbe Färbung besitzen, die F enthaltende Lsg. ist aber heller. Die Verminderung der Färbung ist der vorhandenen F-Menge nicht direkt proportional. Vf. hat die nebenstehende Kurve (Fig. 40) bestimmt, mit deren Hilfe aus der Farbtiefe der F enthaltenden Lsg. der F-Gehalt direkt ermittelt werden kann. Ist z. B. im Colorimeter das scheinbare Verhältnis des Ti-Gehaltes der beiden Lösungen als 100 : 85 bestimmt worden, so hat das vorhandene F ein Bleichen hervorgerufen, das 15% des vorhandenen Ti entspricht. Sucht man nun den an der Abszisse mit 85 bezeichneten Punkt, so kann man direkt an der Ordinate die F-Menge (0,00055) ablesen. Es muß ein Colorimeter benutzt werden, dessen Fehler nicht mehr als 2—3% beträgt.

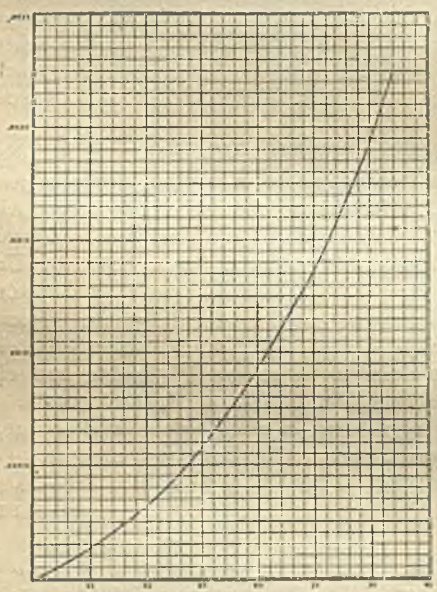


Fig. 40.

Titanlösung. Eine gewisse Menge Kaliumtitanfluorid wird in W. gelöst, mit H_2SO_4 in großem Überschuß versetzt, eingedampft, bis SO_3-Dämpfe zu entweichen beginnen, nach dem Abkühlen wieder mit W. verd. und von neuem eingedampft. Diese Operation wiederholt man mehrmals, damit sicher alles F entfernt

wird. Die Lsg. wird dann stark mit W. verd. u. der Ti-Gehalt dadurch bestimmt, daß ein Teil der Lsg. mit NH_3 gefällt und Ti direkt als Oxyd gewogen wird. Nun verd. man die Lsg. so weit, daß sie im ccm 0,0001 g Ti enthält, und fügt gleichzeitig so viel H_2SO_4 hinzu, daß der S.-Gehalt 3% beträgt. — Fluorlösung 1,236 g Kaliumzirkoniumfluorid werden zum l gelöst. 1 ccm enthält 0,0005 g F.

Nach den Verss. des Vf. wird bei Ggw. großer Mengen von Na-Salzen die beobachtete F-Zahl etwas höher, doch nicht genügend, um die Resultate ernstlich zu beeinflussen. SiO_2 in Mengen unter 0,1 g hat nur einen geringen Einfluß. Es kann aber leicht bewirkt werden, daß nach einmaliger Fällung mit Ammoniumcarbonat nicht mehr als 30 mg SiO_2 in der Lsg. zurückbleiben. Al beeinflußt das Bleichen auch in sehr kleinen Mengen in merkbarer Weise. Doch wird diese Base bei der Behandlung mit Ammoniumcarbonat vollkommen abgeschieden. Phosphorsäure hat denselben bleichenden Einfluß wie F, ist aber meist nur in so geringen Mengen zugegen, daß sie vernachlässigt werden kann. Fe verhindert das Bleichen. Beim Auslaugen der Schmelze kann aber kaum mehr, als eine Spur in die Lsg. gelangen und auch diese wird bei der Behandlung mit Ammoniumcarbonat entfernt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 219—25. Febr. 1908. [31/10. 1907.] U. S. Geological Survey, Chem. Lab.) ALEXANDER.

A. **Ronchèse**, *Bestimmung des Ammoniaks im Wasser.* Die vom Vf. kürzlich (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 611; C. **1907**. II. 1115) beschriebene Methode läßt sich auch zur Best. des NH_3 im W. verwenden. Nachdem man durch NESSLERS Reagens den NH_3-Gehalt qualitativ geprüft hat, dampft man 1 l des betreffenden W., wenn dasselbe weniger als 0,5 mg, 500 ccm, wenn dasselbe zwischen 0,5 und 1,5 mg, 250 ccm, wenn dasselbe über 1,5 mg NH_3 pro l enthält, nach Zusatz einiger Tropfen verd. H_2SO_4 auf ca. 40 ccm ein, bezw. man verwendet 50 ccm des W. direkt, wenn dasselbe über 5 mg NH_3 pro l enthält. Nach dem Erkalten gießt man die konz. Fl. in einen Reagenskelch, spült die Schale mit 10—20 ccm ausgekochtem, destilliertem W. nach, bringt die Waschflüssigkeit ebenfalls in den Kelch und neutralisiert die Fl. in Ggw. einiger Tropfen Phenolphthaleinlsg. annähernd mit 4%ig. Natronlauge und vollends mit $^1/_{100}$-n. Natronlauge bis zum Erscheinen einer bleibenden, schwach rosa Färbung. Hierauf gibt man 4 ccm einer neutralen, mit dem gleichen Volumen W. verd. Formollsg. hinzu und titriert die entstandene S. mit $^1/_{100}$-n. Natronlauge zurück. Zu den bei der letzten Titration verbrauchten ccm Natronlauge addiert man für jede 3 ccm 0,1 ccm hinzu und multipliziert diesen Wert mit 0,00017. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 231—35. 1/3.) DÜSTERBEHN.

Em. **Jaboulay**, *Über die Bestimmung des Siliciums im Ferrosilicium.* Eine Prüfung des von JOUVE (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 85; C. **1907**. I. 1221) angegebenen Verf. zur Best. des Si in Ferrosiliciumverbb. hat ergeben, daß dies Verf. ungenau, und daß ein zweimaliges Eindampfen und Filtrieren der Si-haltigen Lsg. unumgänglich ist. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10**. 161—62.) HENLE.

V. **Schenke**, *Nachtrag zur Bestimmung des Kalis nach der Überchlorsäuremethode in Düngemitteln, Stallmist, Boden, Ernteprodukten u. dergl.* (Vgl. SCHENKE u. KRÜGER, Landw. Vers.-Stat. **67**. 145; C. **1907**. II. 1759.) Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Mit H_2SO_4 oder anderen SS. hergestellte Aufschlüsse, letztere nach Zusatz von H_2SO_4, verdampft man über kleiner Flamme, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zu deutlich schwacher Rotglut auch an den Rändern der Schale, bedeckt hierauf die Schale sofort, löst nach dem Erkalten unter Verreiben in h. W. und 5%ig. HCl (2—3 ccm), spült in einen Maßkolben und fällt die H_2SO_4 mit ganz geringem Überschuß von $BaCl_2$ aus. Bei geringer Menge des Nd. kann man in dem-

selben Kölbchen nach dem Erkalten und Zusatz von etwas alkoh. Phenolphthaleinlsg. die Phosphate und andere Salze mit alkalifreier Kalkmilch ausfällen. Nach $^1/_2$-stdg. Stehen bestimmt man in einem aliquoten Teil des Filtrats, der mit HCl anzusäuern ist, das K_2O wie üblich nach dem Überchlorsäureverf. Die Beleganalysen stimmen gut. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 61—65. 29/2. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Nicolas Knight, *Notiz über die Bestimmung von Ferroeisen.* ROBERT MANZELIUS (Sveriges Geol. Undersökning) findet, daß bei der Best. des Fe in *Mineralien und Gesteinen* ein beträchtlicher Fehler daher rührt, daß man die Probe gewöhnlich fein pulverisiert, wodurch Ferroeisen zu Ferrieisen oxydiert würde. Wird die Probe nur grob gepulvert, so wird ein genaueres Resultat erhalten. — In der Tat zeigte eine Probe von Siderit, wenn sie nur grobpulverig war, 2,68 resp. 2,67% von Fe_2O_3, dieselbe Probe in einem Achatmörser fein gerieben, zeigte 3,26, resp. 3,11% Fe_2O_3. Die Oxydation ist teils der Erhitzung beim Pulvern, und möglicherweise in geringerem Grade der größeren Oberfläche zuzuschreiben, welche feines Pulver der Luft darbietet. HCl wirkt leicht auf grobpulveriges Mineral ein, so daß keine Notwendigkeit besteht, die Best. mit feinpulverigem Material auszuführen. (Chem. News **97**. 122. 13/3. [12/2.] CORNELL Coll.) BLOCH.

O. Brunck, *Die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl.* (Ztschr. f. angew. Ch. **1907**. 1844; C. **1907**. II. 2080.) Die *Fällung des Ni mit Dimethylglyoxim* läßt sich direkt in der Auflösung der Stahlprobe ausführen. Da Cr-Salze aus stark verd. Lsg. bei Ggw. von Weinsäure durch NH_3 nicht gefällt werden, so kann man Chromnickelstahl in gleicher Weise untersuchen. Die Methode gestaltet sich wie folgt: 0,5—0,6 g der Stahlspäne löst man in ca. 10 ccm mäßig konz. HCl, erhitzt mit etwas HNO_3 bis zum Aufhören der Gasentw., fügt 2—3 g Weinsäure hinzu u. verd. auf ca. 300 ccm. Macht man jetzt schwach ammoniakalisch, so muß die Lsg. klar bleiben; nachdem mit HCl wieder schwach angesäuert worden ist, erhitzt man bis nahe zum Sieden, fügt 20 ccm einer 1%ig., alkoh. Lsg. von Dimethylglyoxim hinzu, macht mit NH_3 schwach alkal., saugt den Nd. noch heiß auf einem NEUBAUERschen (oder GOOCHschen) Tiegel ab, wäscht mit h. W. und trocknet $^3/_4$ Stdn. bei 110 bis 120°. Das Gewicht des Nd. $\times$ 0,2031 ergibt die Menge des Ni. Man bestimmt auf diese Weise nur das Ni und muß, um Vergleichswerte mit den Ergebnissen anderer Methoden zu erhalten, $^1/_{100}$ der gefundenen Menge für Co hinzuaddieren, da das verwendete Handels-Ni ca. 1% Co enthält. — Die ganze Analyse nimmt etwa $1^1/_2$ Stde. in Anspruch. Mehrere Beleganalysen zeigen die Genauigkeit der Methode. (Stahl u. Eisen **28**. 331—33. 4/3. Freiberg i. S. Chem. Lab. d. Bergakad.) JOST.

H. W. Gillet, *Elektrolytische Trennung von Silber und Kupfer.* Vf. fand als Zersetzunsspannung in Ammoniumtartratlsgg. bei 60° für Silber 0,65 Volt, Kupfer 1,35 Volt bei 65° u. 0,95 bezw. 1,8 bei 20°. Beim Vers., auf Grund dieser Spannungsunterschiede eine Trennung herbeizuführen, erhielt Vf. nur einen guten Ag-Nd., wenn eine der Elektroden sich schnell drehte. Es gelang dann die Abscheidung des Silbers bei 0,45 Ampère (qdm bei 70°). Als Elektrolyt wurde benutzt: 0,1032 g Ag, 0,1161 g Cu (beide als Nitrate), 7 g Weinsäure und 25 ccm NH_3 (D. 0,9) zu 120 ccm. Es wurde erhalten mit 1,35—1,55 *Vx* 0,1424 statt 0,1421, mit 1,35—1,60 *V* 0,0347 statt 0,0355, mit 1,35—1,53 *V* 0,0354 statt 0,0355. Das Cu ließ sich aus der zurückbleibenden Lsg. in wägbarer Form nicht niederschlagen. (Journ. of Physical Chem. **12**. 26—27. Januar. CORNELL Univ.) MEUSSER.

H. Baubigny, *Über die Trennung des Chlor- und Jodsilbers.* Das Verf. von

HAGER (Ztschr. f. anal. Ch. **10**. 341) zur Trennung des AgCl, AgBr und AgJ durch sd. 10%ig. Ammoniumsesquicarbonatlsg. (Entfernung des AgCl) und 5%ig. NH_3 Entfernung des AgBr) gibt keine besonders genauen Resultate. Liegt jedoch nur ein Gemisch von AgCl und AgJ vor, so läßt sich das AgCl quantitativ in Lsg. bringen, wenn man den abfiltrierten und gewaschenen Nd. einige Minuten in einer 70—80° h. Lsg. maceriert, die pro l 100 g käufliches *Ammoniumsesquicarbonat* und 20 ccm 20%ig. NH_3 enthält, darauf erkalten läßt, die Fl. abgießt, den Rückstand ein zweites Mal der gleichen Behandlung unterwirft und sodann auf dem Filter mit der mit dem gleichen Volumen W. verd. ammoniakalischen Fl. auswäscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 335—36. [17/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Free, *Elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer.* Die Best. kleiner Kupfermengen von weniger als einem mg auf elektrolytischem Wege erreichte Vf. mit Hilfe einer kleinen Spirale aus Platindraht, die mit ihrem freien Ende an dem stromzuführenden dicken Draht aufgehängt war. Die Elektrode wog ca. 0,3 g. Als Elektrolyt bewährte sich 2—4%ig. HNO_3 u. wenige Tropfen H_2SO_4 zu ca. 25 ccm Lsg. und langsame Abscheidung mit ca. 1,8 *V* und 0,01 *A*. Das Gefäß dient als Anode. Es wurde z. B. gefunden in mg 0,509, 0,492, 0,556 statt 0,509, 0,498, 0,558. Ggw. von C- oder Pt-Verbb. beeinträchtigt die Resultate. (Journ. of Physical. Chem. **12**. 28—29. Januar. Tucson, Arizona. Agricult. Experim. Station.) MEUSSER.

H. J. H. Fenton und **G. Barr**, *Einige Farbreaktionen organischer Säuren mit Phenolen.* Vorverss. ergeben, daß Ameisensäure, Oxalsäure, Dioxyweinsäure, Brenztraubensäure, α,α-Dimethylglutarsäure, Milchsäure, Zuckersäure, Lävulinsäure, Oxalessigsäure mit Resorcin, Phenol, Pyrogallol, o-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von konz. H_2SO_4 Farbrkk. zeigen, die vielleicht zur Erkennung dieser SS. verwendet werden können. Zahlreiche andere SS. geben keine Färbungen. Die beobachteten Rkk. sind im Original zu einer Tabelle zusammengestellt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 386—87. 10/3. 1908. [25/11.* 1907.] CHRIST'S College.) FRANZ.

J. M. Albahary, *Methode zur vollständigen Analyse der pflanzlichen Substanz.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1232; **145**. 131; C. **1907**. II. 427. 1102.) Man bestimmt zunächst in einer kleinen Menge der frischen Substanz das Trockengewicht bei 110°, um für die später sich ergebenden Werte eine Kontrolle zu haben, und ermittelt sodann die Gesamtasche durch Verkohlen der Trockensubstanz, Waschen des Rückstandes mit sd. W. und Einäschern desselben bei gelinder Hitze in einem langsamen O-Strom. — Einen anderen Teil der frischen Substanz zerreibt man mit dem gleichen Volumen 95%ig. A. zu einer pastenförmigen M., preßt die Fl. ab, wiederholt die Operation und erschöpft den Rückstand mit ätherhaltigem A. bei 60°. Man wägt den Rückstand und trocknet einen kleinen Teil davon im Vakuum; man erhält auf diese Weise das Trockengewicht der in A. unl. M. Die vereinigten alkoh. Auszüge bringt man auf folgende Weise zur Trockne: In einen Kolben von 500 ccm Rauminhalt stellt man eine tarierte Reagensröhre, hängt den Kolben in ein Wasserbad und verschließt ihn mit einem Stopfen, der einen in das Reagensrohr hineinragenden Tropftrichter und ein Abzugsrohr trägt, welch letzteres mit einem Kühler in Verbindung steht. An diesen Kühler sind zwei kleine Kolben angeschlossen, von denen der erste leer und zur Aufnahme des fl. Destillats bestimmt ist, während der zweite eine bekannte Menge titrierter Natronlauge und einen Tropfen Phenolphthaleinlsg. enthält und mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Man evakuiert den App., gießt die alkoh. Fl. in den Tropftrichter und läßt sie tropfenweise in die Reagensröhre fließen, während das Wasserbad inzwischen auf

50° erhitzt worden ist. Den im Reagensrohr verbleibenden dicken Sirup nimmt man in 98%ig. A. wieder auf und wiederholt die Dest. bis zur vollständigen Trockenheit des Extraktes, welches die in A. l. Trockensubstanz vorstellt. Durch Vermischen des Destillats im ersten Kolben mit der Natronlauge des zweiten Kolbens und Titration der Fl. erhält man die flüchtigen SS., welcher Wert durch Eindampfen der neutralisierten Fl. kontrolliert werden kann. Das Gewicht der flüchtigen SS. (flüchtige Öle und Ester können im allgemeinen vernachlässigt werden) + demjenigen der l. Trockensubstanz ergibt das Gewicht der l. Substanz. Das Gewicht dieser l. Substanz + demjenigen der unl. Trockensubstanz, abgezogen von demjenigen der frischen Substanz, ergibt das Gewicht des präformierten W.

Die das l. Extrakt der *Pflanze* enthaltende Reagensröhre wird pulverisiert, in ein gewogenes Filter gebracht und im Soxhletapp. nacheinander mit PAe. und Ä. erschöpft. Der PAe. nimmt das Fett und die Farbstoffe auf; man wägt das gefärbte Fett, verseift es und erschöpft die Seife mit Chlf., welcher die Farbstoffe löst. Der Ä. nimmt die freien, nicht flüchtigen, organischen SS., die Cholesterine und Lecithine auf; man entzieht dem äth. Auszug durch W. (dem die Waschwässer des PAe.-Auszuges hinzuzusetzen sind) die freien SS. und identifiziert dieselben in der l. c. angegebenen Weise. Den säurefreien, äth. Auszug bringt man zur Trockne, wägt den Rückstand, behandelt ihn mit alkoh. Kalilauge, um die Lecithine zu verseifen, und entzieht der Seifenlsg. durch Chlf. die Cholesterine. Durch Best. des P in der Seifenlsg. erfährt man den Gehalt an Lecithinen. In dem im Soxhletapp. erschöpften Filter verbleiben die N-Substanzen, die Kohlehydrate, Salze und l. Mineralsäuren, deren Best. weiter unten beschrieben wird.

Die in neutralem A. unl. Pflanzensubstanz maceriert man 2 Tage mit saurem A. (200 ccm 95%ig. A. enthalten 2 ccm konz. HCl), filtriert, wäscht den Rückstand mit A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. und dampft die vereinigten alkoh. Fll. bei niedriger Temperatur im Vakuum zur Trockne. Man wägt das Trockenextrakt, entzieht ihm durch Ä. die organischen SS., welche man in der l. c. angegebenen Weise charakterisiert, und nimmt es in W. auf. Man gibt zu dieser Lsg. die Waschwässer des den Rückstand der neutralen alkoh. Extraktion enthaltenden Filters (s. o.) hinzu und füllt auf 1000 ccm auf. In 200 ccm bestimmt man nach vorausgegangener Reinigung nach PATEIN die reduzierenden Zucker vor und nach der Hydrolyse durch FEHLINGsche Lsg. Weitere 100 ccm dienen zur Best. der Mineralsäuren. 250 ccm engt man auf ein kleines Volumen ein und ermittelt im Rückstand den Gesamt-N nach KJELDAHL und JODLBAUER. Weitere 250 ccm kocht man mit 2,5 g Eg., fällt die Amide durch Phosphorwolframsäure, erhitzt das Filtrat mit KOH im SCHLOESINGschen App. und berechnet aus dem N des gewonnenen NH_3 das Asparagin. Die Differenz zwischen dem Gesamt-N und dem Asparagin-N ergibt den N der Aminosäuren, Xanthinbasen und Hexone. Weitere 100 ccm dampft man zur Trockne und bestimmt im Rückstand nach CARIUS den Gesamtschwefel. In weiteren 100 ccm bestimmt man endlich die Asche der l. Pflanzensubstanz.

Man wägt den in saurem A. unl. Rückstand, ermittelt in einem Teil desselben den Gesamt-N der Proteinstoffe, unterwirft einen weiteren Teil der künstlichen Verdauung, bestimmt in dem ungel. gebliebenen Rückstand den Nuclein-N und berechnet aus der Differenz der beiden Werte den Albumin-N. Einen weiteren (großen) Teil verrührt man mit etwas W. und erhitzt die M. auf 150°; man filtriert, verd. den Kleister auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in der einen Hälfte die Stärke nach vorausgegangener Verzuckerung durch Malzextrakt und Hydrolyse aus der hierbei gefundenen Glucosemenge. Die andere Hälfte wird 30 Minuten lang mit 3%ig. Essigsäure bei 120° hydrolysiert; die hierbei erhaltene Lävulosemenge, mit 0,90 multipliziert, ergibt die Menge an Inulin. Die von dem Kleister

abfiltrierte M. wird 15 Minuten lang mit 20%ig. HCl auf 120° erhitzt; man filtriert und bestimmt den bei dieser Operation entstandenen Glucosidzucker. In dem abfiltrierten, ungelöst gebliebenen Anteil ermittelt man die Cellulose nach KÖNIG. Endlich bestimmt man in einem Teil des im sauren A. unl. Rückstandes (s. o.) die Asche und deren Bestandteile. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 336—38. [17/2.*].)
DÜSTERBEHN.

Paul Jeancard u. **Conrad Satie**, *Analytische Bemerkungen über die Lavendelöle.* Vff. haben durch ihre in den letzten 7 Jahren gemachten Erfahrungen ihre früheren Schlußfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der Höhenlage, des Destillationsverlaufes u. der Natur des bei der Dest. verwendeten W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 549; C. **1900**. II. 261) bestätigt gefunden. Der Einfluß der Höhenlage auf den Estergehalt u. die Feinheit des Parfüms scheint nur nebensächlicher Natur zu sein. Die Dest. sollte am besten durch Wasserdampf erfolgen. Die Güte eines Öles ist vor allem durch die Best. der D., des Drehungsvermögens u. der VZ. nach vorausgegangener Acetylierung zu kontrollieren; die Grenzwerte für die D^{15}. sind 0,880 bis 0,8900, für das Drehungsvermögen —6 bis —10°, für die VZ. nach der Acetylierung oberhalb 160. Ein mit Spieköl versetztes Lavendelöl zeigt eine höhere D., dagegen geringeres Drehungsvermögen und eine niedrigere VZ. Ein angeblich von einer neuen Art stammendes Lavendelöl, D^{15}. 0,9250, Drehungsvermögen —0,40, l. in 65%ig. A. zu 3,6%, VZ. 59,5, nach der Acetylierung 106,4, enthielt *Glycerinmonoacetin*. Zum Nachweis einer derartigen Verfälschung versetzt man das Öl mit dem 4—5-fachen Volumen Bzl. oder PAe., gießt die obere Schicht ab, wäscht die ölige Abscheidung mehrmals mit Bzl. und erhitzt sie mit $KHSO_4$, worauf B. von Acrolein eintritt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 155—59. 5/2. Untersuchungslab. d. Firma JEANCARD fils & Co.) DÜSTERBEHN.

H. C. Prinsen Geerligs, *Bestimmung des festen Stoffes mittels des Refraktometers in allen für diese Bestimmungsweise faßbaren Produkten der Javarohrzuckerindustrie.* In Fortsetzung der kürzlich vom Vf. u. VAN WEST (S. 300) angestellten Verss. wurde der Brechungsindex verschiedener Salze in Lsgg. wechselnder Konzentration ermittelt, und es wurden weiterhin Lsgg. von Saccharose, Fructose und Glucose bereitet, und diese sowohl für sich wie auch gemischt mit Salzlsgg. und mit Glucosezersetzungsprodd. der refraktometrischen Unters. unterworfen. Es ergab sich, daß die Best. des Gehaltes an festen Stoffen mittels des Refraktometers stets befriedigende Resultate liefert, ausgenommen, wenn die zu untersuchende Fl. alkoholhaltig ist. In diesem Fall verhält sich der A., da sein Brechungsindex höher ist als der des W., wie ein fester Körper; die Resultate fallen also zu hoch aus, und man leitet dann die Ziffer für den gewinnbaren Zucker besser aus der Reinheitsziffer des eingedickten Saftes ab. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1907**. Nr. 12. 121—34.) HENLE

G. Guérin, *Bestimmung des Milchzuckers.* In einem 150 ccm-Zylinder schüttelt man 10 ccm Milch mit 92 ccm einer wss. Fl., welche 5‰ Mercuriacetat u. 2‰ Eg. enthält, filtriert, schüttelt das Filtrat einige Augenblicke mit überschüssigem Zinkstaub und filtriert von neuem. Mit dieser Fl. titriert man ein sd. Gemisch von 10 ccm FEHLINGscher Lsg., 5 ccm Kalilauge u. 50 ccm W. Wenn 10 ccm FEHLINGscher Lsg. 0,05 g Glucose oder 0,0635 g wasserfreier Lactose entsprechen u. n ccm Filtrat zur Reduktion dieser 10 ccm verbraucht wurden, so sind 635/n g wasserfreier Lactose im l Milch enthalten. Da die Milch gleich nach dem Melken eine durchschnittliche Acidität von 165 ccm $^1/_{10}$-n. S. zeigt, = 1,485 g Milchsäure oder 1,4569 g wasserfreier Lactose, so hat man die Acidität der Milch zu ermitteln u. die der gefundenen Milchsäure entsprechende Menge Lactose minus 1,4569 g der bei

der obigen Titration gefundenen Menge hinzuzurechnen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 236. 1/3.) DÜSTERBEHN.

H. Matthes, *Zur Bestimmung der Kakaorohfaser.* Vf. weist an der Hand wörtlich zitierter Stellen die Vorwürfe KÖNIGs (S. 678) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 400—3. 8/2. [23/1.].) BUSCH.

Gouère, *Rasche Bestimmung des Kaliumdichromats in der Milch.* Das Verf. ist das bekannte jodometrische:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 8KCl + 8H_2O + 6J.$$

Man nimmt die Asche von 10 ccm Milch in einem Porzellantiegel in 20—25 ccm W. auf, setzt ca. 3 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. und 4—5 ccm HCl hinzu u. titriert das freigemachte Jod mit Thiosulfat zurück. Man benutzt zweckmäßig eine 5,06‰ig. Natriumthiosulfatlsg., von der 1 ccm 1 mg $K_2Cr_2O_7$ entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 291—92. [10/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. B. Hart, *Variationen im Caseingehalt der Kuhmilch.* Von Molkereisachverständigen wird allgemein angenommen, daß der Casein- und der Fettgehalt der Kuhmilch in einem sehr konstanten Verhältnis zueinander stehen, so daß bei bekanntem Fettgehalt der Caseingehalt der Milch direkt berechnet werden kann. Nach VAN SLYKE („Modern Methods of Testing Milk" S. 192) trifft dies besonders für Milch mit einem Fettgehalt von 3—4,5% zu. Für solche Milchsorten hat VAN SLYKE die Regel folgendermaßen formuliert: „Zur Ermittlung des Caseingehaltes bei bekanntem Fettgehalt zieht man vom Prozentgehalt an Fett 3 ab, multipliziert den Rest mit 0,4 und fügt 2,1 hinzu." Da diese Regel nur für Milch von 3—4,5% Fettgehalt gilt, hat Vf. Verss. ausgeführt, um sie auch für Milch mit höherem Fettgehalt anwendbar zu machen. Diese Verss. haben nun zu dem Ergebnis geführt, daß das Verhältnis des Caseingehaltes der Kuhmilch zum Fettgehalte ein wechselndes ist. Der hauptsächlichste Faktor, der das Verhältnis bestimmt, ist die Individualität. Das Verhältnis zwischen Casein- u. Fettgehalt kann bei Tieren verschiedener und bei Tieren der gleichen Abstammung schwanken. Es muß deshalb sowohl der Fett-, als auch der Caseingehalt direkt bestimmt werden, um den Wert der Milch jeder einzelnen Kuh für die Herstellung von Käse zu ermitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 281—85. Febr. Agr. Chem. Lab. of the Wisconsin Exp. Stat.) ALEXANDER.

Karl Windisch, *Die Konservierung der Milchproben für analytische Zwecke.* Nach eingehender Besprechung der hierüber vorliegenden zahlreichen Arbeiten u. auf Grund eigener Erfahrungen gelangt Vf. zu dem Schluß, daß für länger dauernde Konservierung nur Formaldehyd, Kaliumdichromat u. Kupferammoniumsulfat in Frage kommen. Ersterer verändert bei längerer Einw. die Eiweißkörper, sodaß sie bei der GERBERschen Fettbest. schwer l. werden; bei der Unters. von viel Proben macht sich der infolgedessen erforderliche Mehraufwand an Zeit sehr fühlbar. Letzteres hat Vf. längere Zeit verwendet, auf 100 ccm Milch 0,45 g. Werden die damit konservierten Milchproben kalt aufbewahrt, so entstehen bei der Fettbest. nach GERBER keine Schwierigkeiten; beim Aufbewahren in der Wärme macht sich aber hierbei Pfropfenbildung zum Teil so stark bemerkbar, daß die Ergebnisse der Unters. unsicher werden. Außerdem vermögen selbst größere Mengen des Salzes die Milch nicht vor Zers. und Gerinnen zu schützen. Vergleichende Verss. zwischen diesem Salze u. Kaliumdichromat, die Vf. angibt, zeigen, daß von ersterem mehr verwendet werden muß als von letzterem, und daß trotzdem die

Wrkg. namentlich im Sommer sehr unbefriedigend war. Vom Kaliumdichromat haben 0,1—0,15 g die gleiche Wrkg. wie 0,5 g Kupferammoniumsulfat. So geringe Mengen Kaliumdichromat töten, wie auch SIEGFELD (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **1**. 488; C. **1906**. I. 94) beobachtet hat, Schimmelpilze nicht ab, scheinen aber die Säurebildner, die das Gerinnen bewirken, zu unterdrücken. Die Fettbest. nach GERBER wird erst durch große Mengen Kaliumdichromat gestört. Vf. verwendet jetzt 0,15—0,2 g davon auf 100 ccm Milch, im Sommer etwas mehr als im Winter. Wie auch SIEGFELD (l. c.) u. VIETH (Bericht des milchwirtsch. Inst. Hameln, **1903**. 21) berichten, wird in Säuerung begriffene Milch durch Kaliumdichromat viel weniger gut konserviert als ganz frische Milch; in saurer Milch geht eine Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd vor sich. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 97—108. März. Hohenheim. K. Technolog. Inst.) RÜHLE.

G. Koestler, *Die chemische Analyse der Margarinekäse.* A) Die Gewinnung des Käsefettes. Für Hartkäse sind am zweckmäßigsten (vgl. K. WINDISCH, Über Margarinekäse, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **14**. 506; C. **98**. II. 932): 1. Das Salzsäureverf. Hierbei wird der geriebene Käse mit HCl erhitzt; das Fett sammelt sich an der Oberfläche u. ist leicht mit Ä. auszuschütteln. — 2. Das Extraktionsverf. Der geriebene Käse wird etwa 10 Tage im Vakuumexsiccator getrocknet und dann mit Ä ausgezogen. Nach JENSEN (Landwirtschaftl. Jahrburch der Schweiz) geben beide Verff. bei Milchfettkäse ein Fett gleicher Zus.; Vf. zeigt, daß dies auch für Margarinekäse zutrifft. Das erste Verf. ist aber etwas umständlich. Vf. hat deshalb durch Verss. nachgewiesen, daß beim zweiten Verf. das Vortrocknen der Käsemasse nicht notwendig ist, sofern es sich nur um die Herst. hinreichender Mengen von Fett zur Unters. handelt. Äther scheint hierbei für die Extraktion günstiger zu sein als PAe., und liefert ein Fett, das sich hinsichtlich seines Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren und der VZ. nicht nachweisbar von dem aus vorgetrocknetem Materiale erhaltenen Fette unterscheidet. Die Verss. wurden mit Hartkäse ausgeführt, die unter 40% W. enthielten (Jahresbericht der Molkereischule Rütti-Zollikofen **1906**; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 111—15. März.) RÜHLE.

C. Stiepel, *Über die Verbesserung des Seifenanalysators* (vgl. auch des Vfs. Leitfaden des Seifentechnikers). Vf. beschreibt die Verbesserung des von ihm konstruierten Seifenanalysators (Seifensieder-Ztg. **31**. 279; C. **1904**. I. 1673). Ersetzt wird der frühere Aufsatz durch einen über einer Verjüngung sitzenden trichterförmigen Aufsatz, in welchen das Fett eingedrückt und zum Erstarren gebracht wird. In Fortfall gekommen ist das innere Einsatzrohr, welches durch einen äußeren Ansatz für den Gummischlauch ersetzt wurde. In der Ausführung der Fettsäurebest. ist keine Änderung eingetreten. Folgendes fügt Vf. nur noch hinzu: Das Abwägen der Substanzen geschieht in einem Becherglas, in welchem man auch das Auflösen derselben vornimmt. Man koche so lange, bis die Fettsäure klar auf der S. schwimmt. Alsdann drücke man mit h. W. hoch. Dabei belasse man die Flamme unter dem Kolben, vermeide aber jedes Sieden. Nach dem Gebrauch reinige man den Kolben aufs sorgfältigste. Bei allen Analysen gab Vf. von Anfang an 10 g hochschmelzendes Paraffin mit in den Kolben. Aus dem trichterförmigen Aufsatz fällt nach Ablaufenlassen des sauren W. durch Drehen des Kolbens der Fettkuchen heraus. Bezugsquelle des verbesserten App.: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststr. 22. (Seifensieder-Ztg. **35**. 194—95. 26/2.) HEIDUSCHKA.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes des Handelsparaffins.* Bei Anwendung der SHUKOFFschen Methode (Chem. Rev. Fett- u. Harz-

Ind. 6. 7; C. **99**. I. 392 und Chem.-Ztg. **25**. 1111; C. **1902**. I. 143) ist man, wie Vf. durch vielfache Verss. sich überzeugt hat, leicht Irrtümern ausgesetzt, wenn man nicht unter stets ganz gleichen Versuchsbedingungen arbeitet. So ist von Einfluß, ob man schüttelt oder nicht, bezw. wie und wie lange man schüttelt oder rührt. Vf. empfiehlt schließlich folgende Arbeitsweise: Das mit dem geschm. Paraffin beschickte DEWARsche Gefäß wird bis auf etwa 10 mm unterhalb des oberen Randes in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur etwa 5° über dem E. des Paraffins liegt. Man stellt zweckmäßig das DEWARsche Gefäß auf ein Brettchen und hält es oben am Thermometer fest, indem man über letzteres einen durchbohrten Kork schiebt und diesen in ein Stativ einspannt. Nach erfolgtem Temperaturausgleich beginnt man mit dem Schütteln und setzt es so lange fort, bis sich deutliche Schaumbildung zeigt. In der Ruhe ist dann das Paraffin noch klarflüssig, befindet sich aber unmittelbar vor dem Trübwerden. Nun wird das Paraffin im Ruhezustande belassen und minutlich die Temperatur abgelesen. Bei einer Paraffinsorte war z. B. der Beginn des Schüttelns 57°, das Ende des Schüttelns 53,92°, die minutliche Ablesung 1. 53,89, 2. 53,83, 3. 53,56, 4. 53,29, 5. 53,01, 6. 52,68, 7. 52,33, 8. 52,02, 9. 51,94, 10. 11. und 12. 51,9, 13. 51,88, 14. 51,86, 15. 51,85, 19. 51,80; E. mithin 51,90. Daß sich in dem Verlaufe der Temperaturkurven bei den verschiedenen Paraffinsorten zahlreiche Abweichungen zeigen, muß auf die ungleichmäßige Zus. des als ein Gemisch zahlreicher, fester KW-stoffe von verschiedenem E. aufzufassenden Paraffins zurückgeführt worden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 46—49. März.) ROTH-Cöthen.

G. Guérin, *Zur Bestimmung der Acidität der Weine und der Summe von Alkohol plus Säure.* Bei dem kürzlich (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 491; C. **1907**. II. 747) vom Vf. beschriebenen Verf. zur Best. der Acidität der Weine nach vorausgegangener Entfärbung durch Mercuriacetat werden nicht nur Gerbstoffe u. N-Substanzen gefällt, sondern auch die natürliche Acidität verringert. Um diese Methode mit der A.-S.-Regel von GAUTIER in Einklang zu bringen, muß man den Wert 11,4 an die Stelle der GAUTIERschen Zahl 12,5 setzen. Bei den Aramonweinen kann sich diese Zahl auf 10,6 ermäßigen, die alsdann der GAUTIERschen Zahl 11,5 entsprechen würde. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 237. 1/3.) DÜSTERBEHN.

Kurt Teichert, *Über die Untersuchung und Beurteilung von Safran für milchwirtschaftliche Zwecke.* II. Teil. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 369; C. **1907**. II. 1123.) Infolge der Unzulänglichkeit des Verf. von DOWZARD (vergl. KAYSER, S. 303) benutzt Vf. zur *Wertbestimmung des Safrans* das von SCHEITZ (vergl. PFYL und SCHEITZ, Chem.-Ztg. **30**. 299; C. **1906**. I. 1786) ausgearbeitete Verf., das auf der quantitativen Best. des Zuckers des Chloroformextraktes beruht. Es werden 5 g scharf getrockneter Safran im SOXHLETschen App. unter Ausschluß jeder Spur W. eine Stunde mit PAe. und nach dessen Entfernung zwei Stunden mit Chlf. ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Chlf. verbleibende Rückstand wird mit h. Aceton aufgenommen und in einem Becherglase, das mit etwas mehr als 25 ccm W. gefüllt ist, das Aceton weggekocht; hierauf werden 5 ccm n.-HCl zugesetzt u. so lange gekocht, etwa 15 Minuten, bis die Fl. 25 ccm beträgt. Es tritt hierbei Zers. ein unter Entw. des Geruches nach Safranöl und Abscheidung brauner MM., von denen die wss. Fl. leicht zu filtrieren ist. In dem schwach gefärbten Filtrate wird der Zucker nach ALLIHN bestimmt. Nur die Narben des Safrans enthalten eine in Chlf. lösl. Substanz, die durch Hydrolyse Zucker abspaltet, während die Griffel und andere Verfälschungsmittel des Safrans an Chlf. keine reduzierenden Stoffe abgeben. 5 g feinsten Safrans geben als Mittelwert für eine gute Handelssorte so viel Zucker als 0,173 g Cu entspricht. Zusätze fremder Bestandteile sind hiernach auf

1—2% genau zu bestimmen. Da die Abscheidung des Cu_2O nicht proportional der verwendeten Zuckermenge ist, hat Vf. eine Reduktionstabelle unter Zugrundelegung von bestem Crocus Gatinais electus ausgearbeitet. Hiernach geben:

5,0 g Safran . . .	0,2090 g Cu	2,5 g Safran . . .	0,0614 g Cu
4,5 „ „ . . .	0,1870 „ „	2,1 „ „ . . .	0,0476 „ „
4,0 „ „ . . .	0,1619 „ „	1,2 „ „ . . .	0,0264 „ „
3,5 „ „ . . .	0,1120 „ „	1,0 „ „ . . .	0,0230 „ „
3,0 „ „ . . .	0,0828 „ „		

Geben z. B. 5 g eines Safrans 0,0661 g Cu, so entspricht die gefundene Menge Cu 2,6 g reinen Safrans, und die untersuchte Probe enthält somit nur 52% davon. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 108—11. März. Memmingen.) RÜHLE.

Oefele, *Quantitative Glykokollbestimmung im menschlichen Kote.* Beim gesunden Menschen dürften ungefähr 90% des Kotstickstoffs von Körperausscheidungen und nur 10% von Nahrungsresten stammen. Beim Kranken steigt häufig der Anteil an Nahrungsresten, bei Nierenfehlern der Anteil an Exkretionsstickstoff. Ein wesentlicher Teil des Exkretionsstickstoffs muß in Glykokoll und ähnlichen Aminosäuren (oder Oxyaminosäuren) enthalten sein. Vf. führt das Glykokoll mit Benzoylchlorid in Hippursäure über, bestimmt den N darin und berechnet daraus das ursprüngliche Glykokoll. Er fand in 3 Fällen 2,726, 3,798 und 7,98% Glykokoll in der Trockensubstanz von N-armen Koten. Der Kotstickstoff läßt sich scheiden in flüchtigen N der Fäulnisprodd., in säureunl. N der Nahrungsreste und Pilzleiber, in Glykokollstickstoff der Exkretion und außerdem noch unbekannten l. N der Exkretion. Jede dieser Gruppen beträgt meist über 10% des Gesamtstickstoffs. Ohne Zerlegung des Kotstickstoffs in diese Gruppen ist jede Stoffwechselberechnung lückenhaft. Vf. empfiehlt die Glykokollbest. im Kote vom physiologischen und pathologischen Gesichtspunkte aus. (Pharm. Zentralhalle **49**. 203—4. 12/3. Bad Neuenahr.) BLOCH.

Zur Prüfung *des Lycopodiums.* Die Wasser- und $CHCl_3$-Probe haben untergeordnete Bedeutung, sie sind lediglich als Vorprüfungen auf unerlaubten Gehalt an Stärkemehl und mineralischen Stoffen anzusehen. Ein geringer Absatz (Spuren von feinstem Sand) am Boden des Reagierglases beim Schütteln mit W. oder $CHCl_3$ ist unvermeidlich. Daß der Sandgehalt die erlaubte Grenze nicht übersteigt, dafür ist die Aschebest. maßgebend. Marktfähiges, sogenanntes doppelt bis dreifach gesiebtes Lycopodium hinterläßt in der Regel beim Veraschen kaum mehr als 1—2% Rückstand. Der Hauptwert ist der mikroskopischen Untersuchung beizulegen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 181. 29/2.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

M. Simonis, *Zur Verwendung von Chromeisenstein als feuerfestem Material.* Zur Feststellung der *Schmelzkurve der Mischungen aus Chromit und Kaolin* wurde der fein gemahlene Chromeisenstein im Abstand von 5 zu 5% mit steigenden Gewichtsmengen Zettlitzer Erde versetzt u. aus den innigen Gemengen Schmelzkegel hergestellt. Die Ergebnisse veranschaulicht eine Kurve. Es zeigt sich, daß die F.F. des reinen Chromeisensteins, wie auch seiner Mischungen mit 5 und 10% Kaolin über Platinschmelze und in der Nähe des F. reiner Tonerde liegen. Der niedrigste F. wurde beobachtet bei einem Gehalt von 35% Kaolin; mit Abnahme des Kaolingehalts findet dann ein starkes Steigen desselben statt. Als Formel für

die niedrigstschm. Mischung ergibt sich annähernd 1 RO, 1 Al_2O_3, 1 SiO_2. (Stahl u. Eisen **28**. 334—35. 4/3. Charlottenburg. Chem.-techn. Vers.-Anst. bei d. Kgl. Porz.-Man.) JOST.

G. Oesten, *Enteisenung und Wiedervereisenung des Wassers.* Vf. erörtert die Frage, ob ein enteisentes W. in dem Verteilungsrohr eines Wasserwerkes wieder Eisen auflöst, unter welchen Umständen dies geschehen kann und zu beobachten ist, und gelangt zu dem Schlusse, daß, wenn die Enteisenung von dauerndem Erfolge begleitet sein soll, eine derartige Durchlüftung des W. damit verbunden sein muß, daß die gründliche Entfernung der CO_2 aus dem W. gewährleistet ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 203—5. 7/3. Berlin.) RÜHLE.

J. D'Ans, *Über den Estrichgips.* Erwiderung an ROHLAND (S. 994). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 546—47. 20/3. [25/1.] Darmstadt.) BUSCH.

Wilder D. Bancroft, *Die Beziehung zwischen elektrischem Plattieren und elektrolytischer Analyse.* Die Arbeit behandelt die Eigenschaften galvanischer Ndd., wie sie sein müssen je nach dem beabsichtigten Endzweck. Es wird versucht, allgemeine Gesichtspunkte für die Art der zu verwendenden Metallverbb. aufzustellen, und es werden die einzelnen Metalle bezüglich ihrer bekannten Eigenschaften als Ndd. aus den verschiedenen Elektrolyten durchgesehen. (Journ. of Physical Chem. **12**. 36—46. Januar 1908. CORNELL Univ.) MEUSSER.

J. J. Hazewinkel, *Untersuchung über das Ausfällen zuckerhaltiger Flüssigkeiten mit essigsaurem Blei in alkalischem Medium, vor allem mit Rücksicht auf die darin anwesenden organischen Nichtzucker.* Es wird eine Methode angegeben, mit der man nachweisen kann, daß die als Differenz aus der Gesamtanalyse berechneten Nichtzucker in der Tat vorhanden sind. Das Bleisalz der Nichtzucker, das diesem Nachweis dient, ist zwar noch gemengt mit Glucoseblei, es wird aber großenteils zuerst ausgefällt, und außerdem läßt es sich durch Auswaschen zum Teil von der Glucose befreien. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suickerindustrie. Nr. 6. 117—99. Abgedruckt aus dem Archiv für die Javazuckerindustrie **1908**. Afl. Nr. 2. 5/3. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

G. Bode, *Gärungsgewerbe (ausgenommen Spiritusfabrikation).* Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1904 und 1905. (Chem. Ind. **31**. 161—68. 1/3. 195 bis 202. 15/3.) BLOCH.

William de W. Abney, *Die Wirkung von Ozon auf Wasserfarbenpigmente.* Wasserfarben können auch im Dunkeln ausbleichen, wenn sie der freien Luft längere Zeit ausgesetzt sind. Es liegt nahe anzunehmen, daß das Bleichen eine Oxydationserscheinung ist, u. das Licht nur verändernd auf die Atmosphäre wirkt. Dann müßte Ozon, das stärker oxydiert als Luft, ebenfalls das Ausbleichen begünstigen. Eine Versuchsreihe ergab, daß alle die Farbstoffe, die im Licht an der Luft gebleicht werden, auch bei der Behandlung mit Ozon ihre Farbe einbüßen, während die gegen Licht beständigen Wasserfarben auch gegen Ozon beständig sind. Nur Smaragdgrün wird von Ozon allein angegriffen. Die verschiedenen Farbstoffe werden nach der Geschwindigkeit, mit der sie ihre Farbe bei Behandlung mit Ozon verlieren, in eine Reihe eingeordnet. Ganz trockenes Ozon übt keinen Einfluß aus. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 146—50. 13/2. 1908. [12/12. 1907.*].) SACKUR.

Léo Vignon, *Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen und dem Kohlenoxyd- und Kohlensäuregehalt der Gase, welche sie bei der Destillation entwickeln.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 109—14. 5/2. — C. **1908**. I. 497.) DÜSTERBEHN.

R. Escales, *Neuerungen in Trinitrotoluolsprengkörpern.* Referat über Verff. zur Erhöhung der D. und Unempfindlichkeit von Trinitrotoluol, sowie zur Herst. plastischer Sprengstoffe daraus. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 21—23. 15/1. München.) HÖHN.

Paul Nicolardot, *Über das in den Häuten und Ledern enthaltene Wasser.* 1. Mitteilung. Vf. unterscheidet zwischen aufgesaugtem oder hineingearbeitetem W., welches leicht beim Trocknen an der Luft entweicht, dem normalen W., welches langsam über H_2SO_4, rascher im Vakuum, am einfachsten im Trockenschrank bei 100—110° entweicht und an der Luft langsam wieder aufgenommen wird, u. dem Konstitutionswasser, welches erst oberhalb 110° unter wesentlicher Veränderung des Materials entweicht und an der Luft nicht vollständig wieder aufgenommen wird. Trocknet man eine Haut im Vakuum, bei 40° oder durch A. u. Ä., so beobachtet man eine wesentliche Abnahme des Widerstandskoeffizienten, der aber, wenn die Haut darauf der Luft ausgesetzt wird, seine ursprüngliche Größe wiedererhält. Tränkt man andererseits die Haut mit W., so nimmt auch hier der Widerstandskoeffizient häufig ab, sehr selten aber zu, so daß das aufgesaugte oder hineingearbeitete W. lediglich beschwerend wirkt u. häufig besser zu entfernen ist. Der normale Wassergehalt einer Haut oder eines Leders ist dagegen in Rücksicht auf die Widerstandsfähigkeit des Prod. durchaus notwendig. — Vf. ist aus verschiedenen Gründen anzunehmen geneigt, daß das W. mit den Bestandteilen der Haut durch andere Kräfte als durch Capillarität und Osmose verbunden ist. — Der Unterschied in den Widerstandskoeffizienten der verschiedenen Ledersorten dürfte seinen Grund u. a. auch in dem verschiedenen Wassergehalt haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 166—70. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Paul Nicolardot, *Bestimmung des Wassers in den Häuten und Ledern.* 2. Mitteilung. Zur Best. des normalen und, wenn es angezeigt ist, des aufgesaugten W. erschöpft man die Häute und Leder zuerst durch Chlf., um sie vom Fett zu befreien, und trocknet sie darauf bei 100—110°. Die mit Chlf. zuvor behandelten Prodd. zeigen nach 3—4 Stdn. bereits konstantes Gewicht. Der Versuchsfehler liegt stets unter 0,5%. Der durch 48-stündiges Trocknen im Vakuum gefundene Wert ist durchschnittlich 2% niedriger, als der nach der obigen Methode erhaltene. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 171—73. 5/2.) DÜSTERBEHN.

R. O. Herzog und **J. Adler**, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Gerbung.* Vff. teilen Verss. über die Adsorption gel. Stoffe (Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, anorganische und organische SS., Schwermetallsalze, Harnstoff, Aceton, Kohlehydrate, Eieralbumin) durch sogenanntes *Hautpulver*, hergestellt (Freiberger Versuchsanstalt für Lederindustrie) aus schwach chromierten Rindsblößen (zum Vergleich auch die Adsorption durch *Kohle*) mit, die größtenteils quantitativ im Thermostaten bei 25° behufs Orientierung über die Adsorptionskurven (siehe Original) durchgeführt wurden; besonders wurde auch der Einfluß zugesetzter fremder Stoffe auf die Adsorption untersucht.

Bei der Adsorption des *Phenols* (und vermutlich aller Stoffe, die keine Ndd. mit der Hautsubstanz bilden) liegt ein bewegliches, von der Temperatur nur wenig abhängiges Gleichgewicht vor. Das Adsorbierbare wurde bei Phenol in ca. 1 Stde.

(in 10 Min. ca. 95%) aufgenommen. — Die Gleichung: $c = K a^m$ (c Konzentration des absorbierten Stoffes in der Lsg., a die adsorbierte Menge, K u. m Konstanten) ist nur in einigen Fällen ein brauchbarer analytischer Ausdruck für die Adsorption durch Hautpulver. Die Konstante m dürfte in Beziehung zum Mol.-Gew. des zu adsorbierenden Stoffes stehen; der Gesamtverlauf der Kurve wird aber im wesentlichen durch konstitutive Momente bestimmt. Ist $m = tg\,\alpha$, dann ist α meist $> 90°$. — Die Ggw. mittlerer Salzmengen ist nicht von merkbarem Einfluß in den untersuchten Fällen, dagegen die von SS. und Alkalien (infolge Quellung der Haut). — Bei den *Kohlehydraten* (aus der Änderung des Drehungsvermögens) u. dem *Eiweiß* (durch Hitzekoagulation bestimmt) wurde negative Adsorption beobachtet, d. h. das quellende Hautpulver entzog der Lsg. W. und konzentrierte diese.

Die Adsorption der Kolloide entspricht der Regel von HARDY; dem Gel entgegengesetzt geladene Kolloide (kolloides Gold, kolloides Arsensulfid, kolloides Berlinerblau, Neufuchsin, Patentblau V, Krystallviolett) werden adsorbiert, gleichsinnig geladene (Glykogen) nicht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. S. 3—11. März. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 4g. Nr. 196691 vom 20/3. 1907. [26/3. 1908].

Bernhard Hecker, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren und Brenner zur Erzeugung entleuchteter Flammen mittels zweier gegeneinander geführter Ströme eines brennbaren und eines oxydierenden Gases.* Das Wesen dieses Verf., bezw. des dazu gehörigen Brenners bildet eine kleine, zwischen den Mündungen der Gaszuleitungsrohre gelagerte ebene, konkave, konvexe oder plan-konvexe *Prallplatte*, auf welche die Gasströme (Luft und Gas) auftreffen und durch welche die Gase breitgequetscht werden und sich ringförmig um die Prallplatte zu einer flachen, schalenförmigen Flamme vereinigen.

Kl. 8m. Nr. 196674 vom 12/4. 1907. [27/3. 1908].

Richard Wolffenstein u. James Colman, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren.* Um die Übelstände, die sich bei Erzeugung des Farbstoffes auf den zu färbenden Haaren selbst ergeben (ungleichmäßige Färbung, Entzündung der Kopfhaut durch die den Farbstoff bildende Substanz etc.) zu vermeiden, werden nun die Farbstoffe (z. B. durch Einw. von Oxydationsmitteln wie *Goldchlorid* auf *p-Phenylendiamin*) fertig gestellt, dann in ihre Leukoverbb. übergeführt u. erst diese zur Färbung des Haares benutzt.

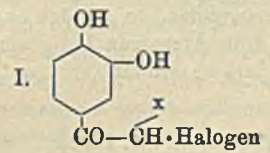
Kl. 12i. Nr. 195351 vom 16/7. 1905. [26/3. 1908].

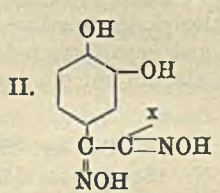
Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Es ist bereits bekannt, daß die elektrolytisch zugänglichen *Percarbonate* und *Perborate* schon beim Lösen in W. teilweise unter B. von *Wasserstoffsuperoxyd* zerfallen. Dieser Zerfall geht jedoch nicht bis zu Ende, sondern nur bis zu einem von Temperatur u. Alkaligehalt abhängigen Gleichgewicht, wie schon daraus hervorgeht, daß man umgekehrt aus Wasserstoffsuperoxyd und borsaurem Natron Perborat herstellen kann. Man kann nun die Rk. dadurch zu Ende führen, daß man das gebildete Wasserstoffsuperoxyd in dem Maße, wie es entsteht, aus der Lsg. entfernt. Wird z. B. die Percarbonat-

oder Perboratlsg. mit Ä. extrahiert, so geht alle oxydierende Substanz in Form von Wasserstoffsuperoxyd in den Ä. über, und die zurückbleibende Lsg. enthält nur mehr kohlensaure, bezw. borsaure Salze, die neuerdings in an sich bekannter Weise der Elektrolyse unterworfen werden können. Auf diese Weise kann Wasserstoffsuperoxyd durch indirekte elektrolytische Oxydation von W. erhalten werden, während dies durch direkte Elektrolyse bisher nicht möglich ist.

Kl. 12o. **Nr. 195655** vom 12/6. 1906. [20/2. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 3,4-Dioxyphenylglyoxim und 3,4-Dioxyphenylalkylglyoximen.* Behandelt man die *3,4-Dioxyphenylhalogenalkylketone* von der Formel I. mit Hydroxylamin, zweckmäßig im Überschuß und in der Wärme, so gelangt man zu Verbb. von der Formel II., worin x entweder ein Wasserstoffatom (3,4-Dioxyphenylglyoxim)





oder einen Alkylrest (3,4-Dioxyphenylalkylglyoxim) bedeutet. Die neuen Verbb. sollen als Ausgangsprodd. für die Darst. von therapeutisch wirksamen Verbb. dienen, die sich insbesondere durch blutdrucksteigernde Eigenschaften auszeichnen. Aus *Chloroacetobrenzcatechin* erhält man durch Erwärmen mit einer wss. Lsg. von salzsaurem *Hydroxylamin* und Soda auf 70—75° das *3,4-Dioxyphenylglyoxim*, $C_8H_8N_2O_4$, kleine, weiße Nadeln, die sich bei 150° dunkel färben und bei 185—186° unter Zers. schm.; in k. W. wl., l. in h. W., ll. in A., fast unl. in Petroläther; die wss. Lsg. färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Aus *Chlorpropiobrenzcatechin* oder aus *Brompropiobrenzcatechin* und Hydroxylamin gewinnt man *3,4-Dioxyphenylmethylglyoxim* weiße Nädelchen, F. 201—202°.

Kl. 12o. **Nr. 195656** vom 14/7. 1906. [26/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 195655 vom 12/6. 1906; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 3,4-Dioxyphenylglyoxim.* Die Abänderung des durch Pat. 195655 geschützten Verf. zur Darst. von *3,4-Dioxyphenylglyoxim* besteht darin, daß man an Stelle der 3,4-Dioxyphenylhalogenalkylketone *Amino-* oder *Monoalkylaminoacetobrenzcatechin* mit *Hydroxylamin* unter Zusatz einer die Auflösung in W. herbeiführenden S. behandelt. Hierbei wird sowohl der Ketonsauerstoff als auch die Amino- und Monoalkylaminogruppe durch den Hydroxylaminrest ersetzt. Eine Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. in essigsaurer Lsg. ausführt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von *Aminoacetobrenzcatechin* u. von *Methylaminoacetobrenzcatechin.*

Kl. 12o. **Nr. 195657** vom 26/7. 1906. [24/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 195655 vom 12/6. 1906; früheres Zus.-Pat. Nr. 195656; s. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 3,4-Dioxyphenylglyoxim.* Die vorliegende Abänderung des durch Pat. 195655 geschützten Verf. zur Darst. von *3,4-Dioxyphenylglyoxim* besteht darin, daß man an Stelle der 3,4-Dioxyphenylhalogenalkylketone *Dialkylaminoacetobrenzcatechin* mit Hydroxylamin behandelt. Die Patentschrift enthält ausführliche Bei-

spiele für die Verwendung von *Dimethylaminoacetobrenzcatechin*, *Diäthylaminoacetobrenzcatechin* und von *Piperidoacetobrenzcatechin*.

Kl. 12o. Nr. 196016 vom 19/10. 1905. [4/3. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 192075 vom 9/5. 1905; vgl. Seite 781.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure.* Erhitzt man ein pulveriges Gemisch der *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* oder eines ihrer Alkalisalze mit Ätzalkali auf Temperaturen von 120—250°, so erhält man die *3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* in guter Ausbeute. Es genügt bereits, wenn man auf 1 Mol. des Dinatriumsalzes der Phenylthioglykol-o-carbonsäure 1 Mol. Ätznatron anwendet, doch werden die Ausbeuten wesentlich erhöht, wenn man 2—4 Mol. Ätznatron benutzt. Darüber mit der Ätznatronmenge hinauszugehen, hat wenig Wert. Will man an Stelle der Alkalisalze der Phenylthioglykolcarbonsäure die freie S. verwenden, so genügt es, wenn man die trockene und gepulverte freie S. mit 3—6 Mol. Ätznatron innig vermischt und das Gemisch alsdann auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Kl. 12o. Nr. 196017 vom 17/2. 1906. [4/3. 1908].
Zus.-Pat. zu Nr. 184635 vom 5/9. 1905; frühere Zus.-Patt. 185933, 187684, 189261 und 194767; vgl. Seite 1345.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.* Das Pat. 184635 betrifft ein Verf., nach welchem *Isobornylester*, z. B. Isobornylacetat, hergestellt werden durch Erwärmen von *Pinenhydrochlorid* mit Zinkacetat in Eisessiglsg. Es ist für das Ergebnis unwesentlich, ob man das Zinkacetat fertig gebildet in die Rk. einführt oder durch Zugabe von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat zum Eg. erst entstehen läßt. Bei weiterer Bearbeitung des Gegenstandes hat sich die Tatsache ergeben, daß auch die Zinksalze von SS., welche viel stärker als Fettsäuren sind, z. B. der starken Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, organische Sulfosäuren etc., bei der Rk. mit Vorteil verwendet werden können. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Isobornylformiat* u. von *Isobornylacetat.* Die Zinksalze der Halogenwasserstoffsäuren und der als Oxydationsmittel wirkenden SS., wie Salpetersäure, Chromsäure etc., können für die Rk. nicht benutzt werden. Es gelingt nicht, aus Pinenhydrochlorid, Eg. u. Chlorzink allein Isobornylacetat zu erzeugen. Bei Anwendung von Zinknitrat, -chromat etc. wird der entstandene Isobornylester weiter oxydiert zu *Campher.*

Kl. 12p. Nr. 195812 vom 15/7. 1906. [25/2. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 191855 vom 11/7. 1906; vgl. Seite 782.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure.* Gegenstand des Hauptpat. 191855 ist ein Verf., nach welchem durch Reduktion von o-nitromandelsauren Salzen mit der für die Nitrosostufe berechneten Menge fein verteilter Metalle bei Ggw. von Chlorammonium u. späterem Ansäuern eine S. erhalten wird, welche beim Behandeln mit Alkalien in *Anthroxansäure* übergeht. Es wurde nun gefunden, daß es nicht notwendig ist, die Reduktion bei Ggw. von Salmiak auszuführen; man kann vielmehr auch so arbeiten, daß man entweder die Lsg. eines o-nitromandelsauren Salzes oder besser eine wss. Suspension von freier *o-Nitromandelsäure* mit Zinkstaub oder anderen fein verteilten Metallen behandelt, wobei es nicht nötig ist, sich auf die für die Nitrosostufe berechnete Menge zu beschränken.

Kl. 22b. Nr. 196752 vom 3/2. 1907. [25/3. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von grün färbenden Farbstoffen der Coeruleinreihe.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die durch Kondensation von in der *Aminogruppe substituierten Amino-m-oxybenzoylbenzoesäuren* und Homologen mit *Oxyhydrochinon* erhältlichen *Phthaleinfarbstoffe* mit großer Leichtigkeit unter Wasserabspaltung (Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln) in grüne Farbstoffe der Coeruleinreihe übergehen. Diese Wasserabspaltung wird zweckmäßig durch Erwärmen der Farbstoffe mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erzielt. Die erhaltenen Farbstoffe färben chromgebeizte Stoffe in licht- und waschechten, sehr klaren grünen Tönen an. Hierdurch unterscheiden sie sich wesentlich von den bisher bekannten Farbstoffen dieser Klasse, wie dem Coerulein des Handels, mit deren Hilfe bisher nur Olivtöne zu erzielen waren. Die Patentschrift beschreibt eine Reihe dieser neuen Farbstoffe aus den Kondensationsprodd. aus Oxyhydrochinon und *Diäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* (Pat. 85931, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. R. 374); und *Äthylbenzylamino-m oxybenzoylbenzoesäure* (erhalten nach dem Verf. des Pat. 85931); und *Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* (Pat. 162034); u. *p-Tolylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* (erhalten durch Kondensation von *p-Tolyl-m-aminophenol* mit Phthalimid nach Pat. 162034, vgl. C. **1905**. II. 720).

Kl. 22d. Nr. 196753 vom 18/1. 1907. [23/3. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines echten olivegelben Sulfinfarbstoffs.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch Schmelzen von *p-Phenylendiamin* mit Schwefel bei Ggw. von *m-Toluylendiamin* ein Körper gewonnen wird, der beim Erhitzen mit konz. Lsgg. von Schwefelalkalien oder Ätzalkalien in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeht. Dieser läßt sich durch Ausfällen aus der verd. Schmelze gewinnen und färbt in schwefelnatriumhaltigem Bade ungebeizte Baumwolle gelbolive (*Khaki*) von bisher nicht erreichter Echtheit gegen Wäsche, Licht u. Chlor.

Kl. 24e. Nr. 196697 vom 7/3. 1906. [25/3. 1908].

Josef Maly, Dresden-A., *Verfahren zur Herstellung eines teerfreien und wasserfreien Gases aus bituminösen Brennstoffen.* Zur Herst. eines teer- und wasserfreien Gases aus bituminösen, d. h. kondensierbare Bestandteile, z. B. Teer u. W. enthaltenden Brennstoffen werden in bekannter Weise zwei Generatoren benutzt, von welchen der eine mit dem teerhaltigen, der andere mit teerfreiem Brennstoff (Koks, Holzkohle, Anthrazit od. dgl.) beschickt ist, und wobei das Gas des ersteren durch den zweiten hindurch geleitet wird. Wesentlich ist nun hierbei, daß das im ersten Generator erzeugte bituminöse Gas über den Rost des zweiten Generators eingeleitet wird und als permanentes Gas zwischen der Gaseinleitungsstelle u. einer zweiten oberen Lufteintrittsstelle abgeleitet wird.

Kl. 24g. Nr. 196803 vom 21/11. 1906. [27/3. 1908].

W. F. L. Beth, Lübeck, *Verfahren zum Filtrieren von Rauchgasen.* Um das Zusetzen der Filterstoffe mit *Ruß* und *Flugasche* zu verhindern, werden nunmehr in den Rauchgasstrom krümelige Stoffteile eingeführt und mit ihm, d. h. so, daß sie in ihm schweben, gegen die Filterfläche geführt und auf ihr abgelagert, so daß sich Asche und Flugstaub nicht mehr direkt auf den Filterstoff, sondern auf den lose an ihm anliegenden, krümeligen Stoffteilchen ablagern, die wegen ihrer Korngröße und der dadurch bedingten losen Lagerung die Gase ungehindert entweichen lassen. Hat sich die Schicht des krümeligen Stoffes derart mit Ruß belegt, daß die Winddurchlässigkeit nicht mehr genügt, so wird der krümelige Stoff

durch Klopfen etc. vom Filterstoff entfernt und eine neue Menge mit dem Rauchgasstrom zugeführt.

Kl. 29b. Nr. 196699 vom 10/2. 1907. [25/3. 1908].

Octave Bucquet, Herent lez Louvain, Belg., *Verfahren zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeten flüchtigen Lösungsmittel.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß als absorbierendes Mittel für die flüchtigen Lösungsmittel (A., Ä., Aceton u. dgl.), dem sie durch einen Luft-, indifferenten Gas- oder Dampfstrom zugeführt und aus dem sie durch Dest. in reinem Zustande wiedergewonnen werden, nunmehr ein *fl. Fett* oder eine *fl. Fettsäure*, z. B. *Ölsäure*, entweder für sich allein oder gemischt mit einem Öle von niedrigem E. benutzt wird.

Kl. 30h. Nr. 196700 vom 28/7. 1906. [24/3. 1908].

M. Alfred Queisser, Hamburg-Eimsbüttel, *Verfahren, Wasserstoffsuperoxyd in Mischung mit anderen Stoffen haltbar zu machen.* An Stelle der bisher als *Träger des Wasserstoffsuperoxyds* benutzten Gelatine, Zucker- und Eiweißlsgg., die sich nicht bewährt haben, wird nunmehr, um Wasserstoffsuperoxyd als Zusatz zu Heilmitteln haltbar zu machen, *Stärkekleister* benutzt, indem man entweder Stärkepuder mit Wasserstoffsuperoxydlsg. aufkocht oder aber in starken, dicken Stärkekleister Wasserstoffsuperoxydlsg. verrührt. Der Mischung können ohne Gefahr neutrale und saure Arzneimittel zugemischt werden; man kann sie namentlich als Bestandteil von *Zahnpasten* verwenden, indem man sie mit Schlemmkreide, Gips od. dgl. vermischt.

Kl. 30h. Nr. 196701 vom 21/8. 1907. [24/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196700 vom 28/7. 1906; vgl. vorstehend.)

M. Alfred Queisser, Hamburg-Eimsbüttel, *Verfahren, Wasserstoffsuperoxyd in Mischung mit anderen Stoffen haltbar zu machen.* An Stelle der Stärke lassen sich bei dem Verf. des Hauptpat. nun auch andere Pflanzenstoffe, wie *Tragant*, *Agar-Agar*, *Gummi arabicum* verwenden, wenngleich diese die Haltbarkeit von H_2O_2 nicht in so hohem Maße wie Stärke erhöhen. Die gleiche Wrkg. wird indessen auch bei ihrer Verwendung erzielt, wenn man dem Gemisch von H_2O_2 und dem betreffenden *Pflanzenschleim gebrannten Gips* in geringerer Menge zusetzt, als zur Bindung des *Wasserstoffsuperoxyds* nach Art des Krystallwassers erforderlich ist, d. h. wobei nicht etwa nur so viel Wasserstoffsuperoxyd zur Anwendung kommt, als vom Gips an Stelle des Krystallwassers gebunden wird, sondern ein erheblicher Überschuß.

Kl. 42k. Nr. 196953 vom 3/5. 1907. [27/3. 1908].

Otto Vobian, Bischofswerda i. Sachsen, *Verfahren zur Prüfung des Vakuums von luftleeren Glas- und sonstigen Gefäßen.* Um den Grad der Verdünnung von nur mit einer Elektrode versehenen oder ganz elektrodenlosen Glas-, Quarz- usw. Gefäßen, z. B. Dewarschen *Gefäßen für fl. Luft*, zu prüfen, wird nun nicht mehr der hochgespannte Transformatorstrom benutzt, sondern die zu prüfenden Gefäße werden in ein *Hochfrequenzfeld* nach Teslascher Art gebracht, um aus ihrem Verhalten in diesem (Lichterscheinungen) einen Schluß auf das Vakuum zu ziehen.

Kl. 53i. Nr. 196766 vom 15/12. 1906. [26/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 195646 vom 7/11. 1905; vgl. S. 1236.)

Karl Schwickerath, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Per-*

manganat behandelten Proteosenlösung. Es hat sich ergeben, daß die gemäß dem Hauptpat. mit *Permanganat* zu behandelnde *Proteosenlösung* nicht nur neutral oder schwach alkal., sondern auch schwach sauer sein darf. Auch kann man einen Teil der in der Proteosenlsg. vorhandenen, unangenehm riechenden und schmeckenden Verbb. schon vor der Permanganatbehandlung dadurch beseitigen, daß man der rohen Proteosenlsg. ein Oxyd oder Oxydhydrat oder Carbonat einer alkal. Erde (Barium, Strontium, Calcium, Magnesium), z. B. *Kalkwasser* oder *verd. Kalkmilch*, hinzufügt, bis in einer filtrierten Probe kein flockiger Nd. mehr gebildet wird. Der durch das Kalkwasser o. dgl. erzeugte Nd, der einen starken, unangenehmen Fischgeruch aufweist, wird zweckmäßig entfernt, worauf die Proteosenlsg. mit Permanganat etc. gemäß dem Hauptpat. behandelt wird. Wenn das zur Herst. der Proteosenlsg. dienende Fischfleisch durch überhitzten Wasserdampf aufgeschlossen wird, so kann das betreffende Oxyd, Oxydhydrat oder Carbonat der alkal. Erde der Fischmasse auch vor der Aufschließung im Autoklaven schon zugesetzt werden.

Kl. 78e. Nr. 196824 vom 2/3. 1907. [27/3. 1908].

L. Wöhler, Karlsruhe, *Initialzünder.* Als Ersatz von Knallquecksilber sollen nun die *Schwermetallsalze der Stickstoffwasserstoffsäure*, wie z. B. die *Azide des Silbers und Quecksilbers* verwendet werden, von denen etwa der zehnte Teil der vom Knallquecksilber benötigten Menge genügt, um eine völlige Detonation der Sprengstoffe zu bewirken. So wird z. B. in eine kleine Kupferhülse Nr. 8 1 g *Pikrinsäure* eingefüllt, darauf eine Menge von 0,023 g *Silberazid* gesetzt und auf diese Füllung als Abschluß eine durchlochte kleine Metallkapsel geschoben, worauf das Ganze in üblicher Weise zusammengepreßt wird.

Bibliographie.

Archiv für Chemie u. Mikroskopie in ihrer Anwendung auf den öffentlichen Verwaltungsdienst und für die einschlägigen Gesetze, Verordnungen u. Judikate. Redakteur: F. Freyer. Wien. 8. — Jahrgang I: 1908 (6 Hefte). Mark 6.

Arnold, E., Die Gleichstrommaschine. Ihre Theorie, Untersuchung, Konstruktion. Berechnung u. Arbeitsweise. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. Band II: Konstruktion, Berechnung und Arbeitsweise. Berlin 1907. gr. 8. XV und 601 SS. mit 13 Tafeln und 502 Figuren. Leinenband. Mark 20.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1908. 832 und 616 SS. mit 13 Tafeln und 1095 Fig. Leinenband. Mark 40.

Arrhenius, S., Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. (1883.) Übersetzt von A. Hamburger, herausgegeben von O. Sackur. Leipzig 1907. 8. 151 SS. mit 6 Figuren. kart. Mark 2,50.

Bartley, D. C., Adulteration of Food. 3. edition. London 1907. 8. cloth. Mark 10,30.

Bavink, B., Natürliche und künstliche Pflanzen- und Tierstoffe. Überblick über die Fortschritte der neueren organischen Chemie. Leipzig 1908. 8. 131 SS. mit 7 Figuren. Mark 1.

Bermbach, W., Einführung in die Elektrochemie. Leipzig 1907. 8. 144 SS. mit 31 Figuren. Mark 1.

Bersch, J., Chemisch-technisches Lexikon. 2., neu bearbeitete Auflage. Wien 1908. gr. 8. ca. 960 SS. mit 88 Figuren. Halbfranzband. Mark 12,50.

Cleve, P. T., och **Widman, O.**, Handledning vid kemiska Laborationsövningar. I: **Widman, O.**, Handledning vid syntetiska Laborationsövningar. 3. upplaga.

Stockholm 1907. 8. 61 pg. kart. Mark 1,50. — II: **Cleve, P. T.**, Kvalitativ kemisk Analys. 4. upplaga, af **H. Euler.** Stockholm 1907. 8. 111 pg. kart. Mark 2,10.

Engler, D., Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls. Berlin 1907. gr. 8. 67 SS. Mark 2.

Faust, R., Was ist das Radium? Die Zusammensetzung der Metalle, berechnet u. dargelegt. Dresden 1907. gr. 8. 15 SS. Mark 1.

Henninger, K. H., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie mit Einschluß der Elemente der Geologie. 3. Auflage. Stuttgart 1908. 8. 420 SS. mit 1 Tafel und 24 Figuren. Leinenband. Mark 4,20.

Holleman, A., Lehrbuch der Organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 6., verbesserte Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 10.

Immendorff, H., und **Kempski, E.**, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff) als Düngemittel. Stuttgart 1907. 8. 124 SS. Mark 3,50.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger.** Für 1901. Heft 5. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 929—1168. Mark 12.

Knoll, R., Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Halle 1908. gr. 8. Mark 4.

Loeb, J., Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges und seine Bedeutung für die Theorie der Lebenserscheinungen. Leipzig 1908. gr. 8. 31 SS. Mark 0,80.

Museum, Deutsches, von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik, München. Führer durch die Sammlungen. Leipzig 1907. qu. 4. 158 SS. mit 55 Figuren. Mark 1.

Ostwald, W., Der Werdegang einer Wissenschaft. Gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie. 2., verbesserte Auflage der „Leitlinien der Chemie". Leipzig 1908. 8. Mark 6,60.

Schaum, K., Photochemie und Photographie. Teil I. Leipzig 1908. gr. 8. VIII und 228 SS. mit 114 Figuren. Mark 10.

Spaeth, E., Chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. XXIV u. 871 SS. mit 1 Spektraltafel und 91 Figuren. Mark 12,60.

Strasburger, E., Noll, F., Schenck, H., und **Karsten, G.**, Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 9, umgearbeitete Auflage. Jena 1908. gr. 8. VII u. 628 SS. mit 782 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 7,50.

Ugeblad, Kemisk-teknisk. Redigeret af **A. L. Jörgensen.** Kjöbenhavn. fol. — Jahrgang 1908 (36 Nrn.). Mark 6.

Valentin, W. G., Course of Practical Chemistry or Qualitative Chemical Analysis. 10. edition, by **W. R. Hodgkinson.** London 1907. 8. 496 pg. with figures. cloth. Mark 10,30.

Wallon, E., La Photographie des Couleurs et les plaques autochromes. Paris 1907. gr. in-8. 39 pg. Mark 1,50.

Witt, O. N., Narthekion. Nachdenkliche Betrachtungen eines Naturforschers. Band III. Berlin 1908. 8. 267 SS. geb. Mark 5.

Zerr, G., Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken. Übersicht sämtlicher in der Farblackfabrikation verwendeter Teerfarbstoffe in ihrem Verhalten gegen besimmte Reagenzien. 2 Teile. Dresden 1908. 8. Leinenband. Mark 12.

Schluß der Redaktion: den 23. März 1908.