

# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 12.

25. März.

## Apparate.

Georges de Voldere, *Eine neue Verbrennungspipette* hat Vf. nach den Angaben von DENNIS u. HOPKINS konstruiert und benutzt sie in Verb. mit der von ihm (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 344; C. 1907. II. 1113) veränderten HEMPELSchen Bürette. Ein Kühlmantel *m* (Fig. 27) umgibt die eigentliche Pipette, zu der von *a* aus die Gase zur Verbrennung eintreten, während das Seitenrohr *T* durch einen Schlauch hindurch zu einem mit Sperrflüssigkeit gefüllten Gefäß führt, das dann nach Bedarf gehoben u. gesenkt werden kann. Durch die Mitte der Pipette geht eine Glasröhre *t*, in der ein Cu-Draht, mittels eines Schlauchstückes *c* luftdicht eingeführt, nach oben geleitet ist, während ein zweiter Draht, um sie herumgelegt, nach unten führt. Die Enden der Cu-Drähte in der Pipette sind mit einem Pt-Draht in eigentümlicher Wicklung verbunden, während die beiden anderen Enden mit den Polen einer elektrischen Batterie in Verbindung gesetzt werden. Wenn die Pipette mit Sauerstoff gefüllt ist, schließt man den elektrischen Strom, der Pt-Draht kommt zum Glühen, und das langsam zugeleitete Gas verbrennt.

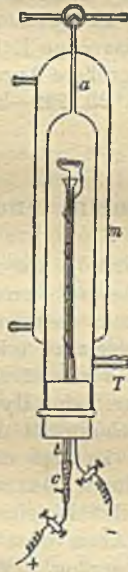


Fig. 27.



Fig. 28.

Soll das Gas in einem reichlichen Überschuss von O verbrannt werden, dann kann man sich auch eines Zünders (Fig. 28) bedienen, bei dem der Pt-Draht konisch gewickelt ist, während das zur Verbrennung bestimmte Gas von *c* aus durch eine in die Glasröhre gesteckte dünne Cu-Röhre, die gleichzeitig auch der elektrischen Stromzuleitung dient, zum Zünder geführt wird. Da dieses Cu-Rohr aber leicht zuschmilzt, so zieht Vf. trotz der großen Genauigkeit dieser zweiten Verbrennungsweise die erst beschriebene vor. Die Apparate werden von JOS. MARCHAL, Bruxelles angefertigt. (Bull. Soc Chim. Belgique 22. 37—44. Jan. 1908. [27/11. 1907\*.] Gent.)

LEIMBACH.

J. Pieraerts, *Modifikation des Flügelrührers*. Der bereits früher (Chem.-Ztg. 29. 671; C. 1905. II. 369) beschriebene Rührer wird jetzt mit einem hohlen Stiel hergestellt, der dem Thermometer als Schutzhülle dient. Vf. beschreibt ferner ein Wasserbad für konstante Temperatur für Dest. der Dextrose u. dergl. — Abbildungen

im Original. — Die App. sind von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 25. 682—83. Januar. Louvain. Univ.)

VOLLAND.

D. P. Mc Donald, *Über das Schneiden von Natrium*. Beim Schneiden von Na mit dem GATTERMANNschen Messer liegt die Gefahr vor, daß das Metall durch die Hand und die Reibung sich etwas erwärmt, erweicht und leicht an der Klinge kleben bleibt. Um dies zu vermeiden, empfiehlt Vf., das zu schneidende Stück Na öfters in wasserfreien Äther, der gleichzeitig auch zur Aufnahme der abgeschnittenen Stücke dient, einzutauchen. (Chem. News 97. 73. 14/2. Glasgow. Organ. Lab. d. Univ.)

VOLLAND.

James Mc Connell Sanders, *Ein einfacher Gaserzeugungsapparat für analytische Arbeiten*. In den Boden eines an der einen Seite offenen Glasrohres ist im Inneren des Rohres ein fast capillares Rohr eingeschmolzen. Zur Entw. von  $H_2S$  bringt man in den ringförmigen Raum des App. etwas  $FeS$  und einige Tropfen verd.  $H_2SO_4$  u. verschließt die Öffnung des äußeren Rohres mit dem Finger. Das Rohr wird nun in die zu untersuchende Lsg. getaucht und als Rührer benutzt, wobei das Gas durch das enge Rohr am unteren Ende austritt. Für quantitative Best. verwendet man größere Apparate, welche mit Stopfen verschlossen werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 232—33. 4/11. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

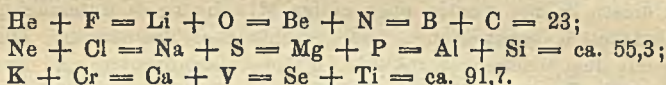
Alfred Benrath, *Beiträge zur Kritik chemischer Theorien*. Über die Begriffe: „Gesetz, Hypothese u. Theorie“ herrscht vielfach große Unklarheit. Eine Zusammenfassung analoger Tatsachen nennen wir ein Naturgesetz. Eine Annahme, die wir konstruieren, um ein Gesetz zu erklären, heißt Hypothese; sie erklärt Tatsachen, entzieht sich aber selbst der tatsächlichen Nachweisung. Ein Lehrsystem, das eine Anzahl von Gesetzen durch eine Hypothese zusammenfaßt, nennen wir eine Theorie. Das Ziel der Naturforschung ist das Aufstellen möglichst umfassender Theorien. Die „Phlogistontheorie“ ist eine richtige Theorie, LAVOISIERS „Sauerstofftheorie“ ein Gesetz, das erst durch DALTONS Atomhypothese erklärt worden ist. AVOGADRO: „Molekulartheorie“ ist eine Hypothese, ebenso die kinetische Gastheorie. Etwas Fingiertes, wie Atom oder Molekül, kann nicht mathematisch in seinen Dimensionen berechnet werden. Die Moleküle der kinetischen Hypothese brauchen nicht die letzten, unteilbaren Realitäten zu sein. Dasselbe gilt für die Berechnung der Molekulargrößen aus der Dicke von Metall- oder Flüssigkeitsschichten, da bei diesen Best. die Empfindlichkeitsgrenze unserer Apparate mitspielt. Hier handelt es sich nicht um neu entdeckte Tatsachen, sondern um Einschränkungen des Gültigkeitsbereiches der Hypothese. Daß die Atomhypothese die Gesetze wirklich erklärt, zeigt nicht ihre Richtigkeit, sondern nur ihre geschickte Konstruktion. Der Vers., eine allgemeine kinetische Theorie der Gase und Lsgg. aufzustellen, ist gescheitert. Die *Hypothese der elektrolytischen Dissoziation* muß lauten: Elektrolyte zerfallen in mäßig konz. Lsgg. in ihre Ionen, die ebenso wie die Moleküle selbständige Individuen sind, den elektrischen Strom leiten und für 1 Äquivalent dieselbe Elektrizitätskapazität besitzen. Die Zusatzannahme, daß die Ionen mit einem positiven oder negativen Elektron verbunden sind, ist verwirrend. Ladung und Ladungsfähigkeit werden nicht genügend unterschieden.

In der Radiochemie überwuchern die Hypothesen die wenig zahlreichen tatsächlichen Ergebnisse. Die organische Chemie ist noch vorwiegend beschreibende



Wissenschaft. Das Formelsymbol ist eine umfassende Beschreibung der Umwandlungsmöglichkeiten eines chemischen Stoffes, aber kein Bild seines Moleküls. Alle stereochemischen Theorien stellen ausschließlich Vorschläge zur Vervollkommnung unserer Formelsprache vor. Die Arbeitsmethoden der organischen Chemie beruhen auf Empirie. Dadurch, daß eine Hypothese ihren Zweck erfüllt, wird ihr von ihrem Charakter als bloßer Annahme nichts geraubt. Der Vf. trägt aus Lehrbüchern Zitate zusammen, die das häufige Vorkommen der gegenteiligen Meinung zeigen, und verweist auf MACHs erkenntnistheoretische Arbeiten. (Chem.-Ztg. 32. 201—3. 26/2. 219—20. 29/2.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Delauney, *Über die Symmetrie in den Atomgewichten*. Der Vf. gibt eine graphische Darst. des periodischen Systems, wobei die Elemente He—F, Ne—Cl, K—Mn je einen Wellenzug bilden. Der Wellenzug ist für die Reihe der Elemente und ihrer Wertigkeit derselbe. Ferner ist die Summe der At.-Geww. symmetrischer Elemente konstant:



(Chem. News 97. 99. 28/2. 1908. [28/12. 1907.] Kiew.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Hantzsch und G. Wiegner, *Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen*. HANTZSCH hat (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 289; C. 1904. II. 280) gemeinsam mit PINOFF, LLOYD und MOORE die Geschwindigkeit der Absorption von  $\text{NH}_3$ -Gas durch feste SS. und von  $\text{HCl}$ -Gas durch feste Basen gemessen und hat versucht, auf die vermeintliche Verschiedenheit im Verlauf der Absorption durch echte SS. und echte Basen im Vergleich mit dem Verlauf bei „Pseudosäuren“ und „Pseudobasen“ eine charakteristische Unterscheidungsmethode für diese Körperklassen zu gründen. Vf. prüfen nun die frühere Arbeit nach und sehen sich genötigt, die meisten der damals aufgestellten Beobachtungen und Schlüsse zurückzuziehen. In der früheren Arbeit war behauptet worden, daß für *feste echte Säuren* in absol. Ammoniakgas die Absorption desselben bei gleicher Konzentration, Druck, Temperatur und Oberfläche in erster Annäherung nach einer Gleichung erster Ordnung, in verdünntem Ammoniakgas nach einer Gleichung zweiter Ordnung vor sich gehe, daß dagegen Pseudosäuren bei denen sich noch die Geschwindigkeit der Umwandlung superponiere, keine Konstanten geben. Eine genaue Überprüfung der früheren Versuche durch die Vf. in ähnlichen Apparaten zeigt nun, daß die Fehlerquellen (Best. des Anfangsvolumens, Inkonzanz der Temperatur infolge der Wärmetönung der Rk. etc) so groß sind, daß die Resultate nicht reproduzierbar sind. Es wird noch immer aufrecht erhalten, daß die Addition von absol.  $\text{NH}_3$  an feste SS., resp. von *Chlorwasserstoffgas an feste Basen* unter Umständen in roher Annäherung nach einer Gleichung ersten Grades erfolgen kann. Die Größe der Konstanten aber läßt durchaus nicht, wie früher behauptet worden war, einen Schluß auf die Größe der Affinitätskonstante zu, sondern hängt von Nebenumständen (Wassergehalt, Art der Darst. der S. etc.) ab. Auch daß die Rk. für echte SS. und Basen in den verdünnten Gasen nach einer Gleichung zweiter Ordnung erfolgt, ist unrichtig. Der vermeintliche Unterschied zwischen *echten Säuren* und *Pseudosäuren* (resp. *echten Basen* und *Pseudobasen*) im Verlauf der Absorption ist gleichfalls nicht vorhanden, oder er wird durch Fehler der Methode so verdeckt, daß sich jedenfalls auf den Gang der Absorptionsgeschwindigkeiten keine Unterscheidungsmethode gründen läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 475—90. 21/1.) BRILL.



Richard Lorenz, H. Frei und A. Jabs, *Dichten einiger geschmolzener Salze und deren Mischungen bei verschiedenen Temperaturen*. Vff. arbeiten nach derselben Methode wie TAMMANN und BRUNNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 350; C. 1904. I. 704) und messen die D.D. mit Hilfe einer MOHR-WESTPHALschen Wage und bei steigender Temperatur. Sehr sorgfältig und genau wird die Temperatur gemessen, und zwar nach dem Verf. von LORENZ und KALMUS (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 17; C. 1907. I. 1659). Es werden die F.F. und die D.D. folgender Salze bestimmt: *Kaliumnitrat*. F. 333°; zwischen 350 und 500° ist die D. 2,044 — 0,0006 t. — *Natriumnitrat*. F. 310°; zwischen 320 und 515° ist die D. 2,12 — 0,0007 t. — *Bleichlorid*. F. ca. 512°; zwischen 520 und 700° ist die D. 5,627 — 0,00144 t. — *Bleibromid*. Die D. ist zwischen 600 und 800° 6,175 — 0,00145 t. — *Cadmiumchlorid*. Die D. ist im gleichen Bereich 3,731 — 0,000685 t. — *Kaliumbromid*. Die D. zwischen 600 und 800° ist in guter Übereinstimmung mit dem TAMMANNschen Wert 2,627 — 0,00081 t. — *Natriumchlorid*. Die erhaltenen Zahlen stimmen gut auf die bereits von TAMMANN aufgestellte Formel für die D.: 1,986 — 0,00054 t.

Außer diesen Salzen werden noch einige Mischungen untersucht, und zwar bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedener Temperatur. Die D. ändert sich linear mit dem Mischungsverhältnis (in Molekularprozenten) und linear mit der Temperatur; die Gesamtabhängigkeit wird also durch eine Gleichung zweiten Grades dargestellt. *Bleichlorid* und *Kaliumchlorid*. Enthält die Mischung  $N$  Mole  $PbCl_2$ , u.  $(1-N)$  Mole  $KCl$ , so ist die D.  $2,3375 - 7t/8000 + (3,316 - 0,000562t)N$ . — *Bleichlorid* und *Bariumchlorid*. Die D. der Mischung aus  $N$  Molen  $PbCl_2$ , und  $(1-N)$  Molen  $BaCl_2$ , hat die D.  $3,46 - 0,00026664t + (2,04 - 0,001t)N$ . — *Bleibromid* und *Kaliumbromid*. Die Mischung aus  $N$  Molen  $PbBr_2$ , und  $(1-N)$  Molen  $KBr$  hat die D.  $3,48 - 0,001667 + (2,786 + 0,000667t)N$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 468—74. 21/1. 1908. [Sommer 1907.] Zürich. Eidgen. Polytechnikum. Lab. für physik. Chem. u. Elektrochem.)

BRILL.

V. H. Veley, *Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange*. Die Beobachtungen von SZYSZKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 420; C. 1907. I. 1304) lassen sich, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, einfacher dadurch erklären, daß infolge der Massenwirkung eine Verdrängung der  $Cl^-$  durch die  $HCO_3^-$ -Ionen stattfindet, wodurch Salzsäure gebildet wird, die die roten Ionen des Methylorange erzeugt. Analog so erklärt sich die gleiche Beobachtung SZYSZKOWSKIS bezüglich der Essigsäure. — Für Natriumsulfat hat dieser Forscher keine Farbänderung des Methylorange beobachten können, doch gibt er die verwendeten Konzentrationen nicht an; da  $Na_2SO_4$  viel weniger l. ist als  $NaCl$ , so überkompensiert wahrscheinlich die relative Abnahme der möglichen Massenwirkung diejenige der Affinitätskonstanten. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 464—67. 21/1.)

BRILL.

S. Lawrence Bigelow, *Die Permeabilitäten von Membranen aus Kolloidium, Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier und aus Porzellan*. Es wird die Durchlässigkeit der verschiedenen Membranen gegen  $W$ . bei verschiedenen Drucken und Temperaturen verglichen. Die Membran wird in dem erweiterten Ende eines Capillarrohres ausgespannt und die in einer bestimmten Zeit durch das Capillarrohr fließende Wassermenge an dem Wandern des Meniscus verfolgt und gemessen und daraus die Durchlässigkeit, nämlich die Anzahl  $cm$   $W$ ., die pro Minute pro  $cm$  der Membran passieren, berechnet.

1. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Druck wird für folgende Membranen gemessen: *Kolloidiummembran*, hergestellt durch Aufgießen von Kolloidium auf eine klare Quecksilberoberfläche. So hergestellte Membranen variieren in der Dicke nur um etwa 10%. Die Durchlässigkeit einer etwa 0,235 mm dicken



Membran beträgt bei einem Druck von 115 mm 2,602 und wird bis zu Drucken von etwa 800 mm Hg verfolgt. Durch Anwendung dieser hohen Drucke wird die Durchlässigkeit solcher Membranen nicht wesentlich geändert, trotzdem die Membran wesentlich dünner wird. Verschiedene auf gleiche Weise erzeugte Kollodiummembranen zeigen wesentlich verschiedene Durchlässigkeiten (vielleicht wegen Verschiedenheiten im Gehalt an A.). — *Goldschlägerhaut*. Die Durchlässigkeit ist viel kleiner als die der Kollodiummembranen. — *Pergamentpapier* gibt ganz unregelmäßige Resultate; bei konstantem Druck und Temperatur fällt die Durchlässigkeit mit der Zeit immer mehr. — *Unglasiertes Porzellan* von 2,7 mm Dicke hatte unter 200 mm Druck eine Durchlässigkeit von 127,6. — Für alle diese Membranen wächst die Durchlässigkeit proportional mit dem Druck, so wie es das POISEUILLESche Gesetz für den Durchgang von Fl. durch Capillarröhren verlangt.

2. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit  $M$  von der Temperatur wird zwischen 10 und 70° für Kollodium- und für Porzellanmembranen bestimmt. Diese Abhängigkeit läßt sich sehr gut durch die POISEUILLESche Formel:

$$M_t = M_0 (1 + 0,03368 t + 0,000221 t^2)$$

darstellen. Die Geschwindigkeit des Durchganges von W. durch diese Membranen folgt also genau den Gesetzen für den Durchgang von Flüssigkeiten durch Capillaren. Dies spricht für die Auffassung, daß die *Durchlässigkeit von Fl. durch Membranen* auf der Anwesenheit von capillaren Poren beruht. Andererseits sprechen eine Reihe von Tatsachen für die Lösungstheorie, wonach sich die Fl. in der Membran löst. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich beide Theorien miteinander und mit den Tatsachen in Übereinstimmung bringen lassen, wenn man annimmt, daß der Durchgang der Fl. durch „molekulare Zwischenräume“ der Membran erfolgt, und daß dieser Durchgang nach denselben Gesetzen erfolgt wie der durch meßbare Capillaren. Zwischen chemischer Verb., Lsg. und den Capillarphänomenen soll es keine scharfen Grenzen geben, sondern eine Reihe von Übergängen, und ein solcher, nimmt Vf. an, liegt hier vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1675—92. Dezember [September] 1907. Univ. of Michigan.) BRILL.

B. S. Lillie, *Der Einfluß von Elektrolyten und anderer bestimmter Bedingungen auf den osmotischen Druck kolloidaler Lösungen*. Die Best. des osmotischen Druckes von *Gelatinelsgg.* und *Ovalbuminlsgg.* wurde vom Vf. in einem einfachen, aus Celloidinmembranen hergestellten *Osmometer* ausgeführt. Durch Zusatz von Nichteurolyten (Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Harnstoff) wird der osmotische Druck nicht beeinflusst. Alle Elektrolyten dagegen verändern den Druck der ursprünglichen Lsg. SS. und Alkalien steigern in ähnlicher Weise den osmotischen Druck von Gelatinelsgg. wie dieselben das Quellen der Gelatine in W. beeinflussen. Salze drücken den osmotischen Druck der beiden Kolloide herab. Die Stärke dieser Depression ist eine Funktion sowohl des Anions als auch des Kations des Salzes. Die Depression wächst für die Kationen in der Reihenfolge Alkalien, <Alkalische Erden, <Schwermetalle, u. für die Anionen CNS<J<Br<NO<sub>3</sub><Cl<F<SO<sub>4</sub>. <Weinsäure, <Citronensäure, <Phosphorsäure. Temporäres Ansteigen der Temperatur und mechanische Störungen (Schütteln) bewirken mehr weniger starke Veränderungen des osmotischen Druckes. Gleiche Änderungen werden durch Vorgänge bedingt, welche den Aggregatzustand des Kolloids beeinflussen, wie Art der Herst. Alter, Art des Zusatzes des Elektrolyten etc. Die Absorptionsfähigkeit für W. durch die Zelle wird in gleicher Weise durch Alkalimetalle beeinflusst wie der osmotische Druck. Infolgedessen muß die Wasserabsorption als eine Funktion der Zellkolloide angesehen werden und hängt daher auch von dem Aggregatzustande



derselben ab. (Amer. Journ. Physiol. 20. 127—69. 1/10. 1907. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

S. Levites, *Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges*. (Forts. von S. 700). Während mit W. getränkte *Gelatinefolie* durch Formalinlsg. hart u. unl. wird, wird die Gerinnungsgeschwindigkeit einer w. 6%ig. wss. Gelatinelsg. durch *Formaldehyd* (2%) fast nicht vergrößert; erst nach längerem Stehen wird die erstarrte Lsg. beim Erwärmen nicht mehr fl. Sämtliche neutrale Salze (zweiwertige mehr als einwertige, molekulare Lsg. gleichwertiger in annähernd gleichem Maße) u. Nichtelektrolyte hemmen die Gelatinierungsgeschwindigkeit von Formaldehyd-Glutinlsg. um so mehr, je niedriger die Temperatur und je langsamer die Rk. zwischen Glutin u. Formalin verläuft. OH<sup>-</sup>-Ionen beschleunigen, H<sup>+</sup>-Ionen hemmen die Gerinnung stark u. fast unabhängig von der Temperatur. Dagegen wird durch die Salze die Rk. zwischen Glutin u. Formalin (B. unl. Gelatine) befördert.

Die von SCHROEDERSche Formel:  $dx/dt = K(R - R_e)$  für die allmähliche Änderung der inneren Reibung ( $R$  anfängliche,  $R_e$  endliche,  $K$  Konstante) wss. Gelatinelsgg. bei Siedetemperatur mit der Zeit besitzt keine allgemeine Gültigkeit (die Unanwendbarkeit der Formel kann durch Nebenrkk. veranlaßt sein). *Glutin*: innere Reibung der 2%ig. wss. Lsg. bei 30° anfangs = 2,29, nach 11-stdg. Erhitzen konstant = 1,39. — *α-thymonucleinsaures Natrium* (in k. W. unl.; die wss. Lsg. [schwach alkal.] gelatiniert mit weniger als 2% Gehalt [bei Zimmertemperatur] nicht; geht ähnlich wie Glutin durch Erhitzen unter steter Abnahme der inneren Reibung in *β-nucleinsaures Natrium* [l. in k. W.; gelatiniert nicht mehr] über): 1,5% Lsg. bei 30° nach 1-stdg. Erhitzen 8,36, nach 11-stdg. 2,62, 29-stdg. 1,29 (der endliche Wert ist noch nicht erreicht). — *Agar-Agar* (*δ-Galaktan*): 0,25%ig. Lsg. bei 40° anfangs 1,76, nach 9-stdg. Sieden 1,51, nach 28-stdg. 1,28 (dann bildete sich ein Bodensatz). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 237—41 u. 253. Feb. Petersburg. Pathol. [nicht chem., wie in der früheren Abhandlung fälschlich angegeben] Lab. des Inst. für experim. Medizin.) GROSCHUFF.

Robert Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen*. I. (vorläufige Mitteilung. Nach der NERNST-BRUNNERSchen Theorie der heterogenen Rkk. ist die Krystallisationsgeschwindigkeit bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit, ist also dem Konzentrationsgefälle und der Oberfläche proportional. Andererseits hat TAMMANN beobachtet, daß bei Schmelzen, die als einheitlicher Stoff krystallisieren, wo also die Diffusion keine Rolle spielt, die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr klein werden kann. Vf. ist daher der Ansicht, daß in vielen Fällen der Vorgang an der Berührungsfäche Krystall—Lösung durchaus nicht unendlich rasch, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, daß also nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch diese reine „wahre Krystallisationsgeschwindigkeit“ für die gesamte beobachtete Geschwindigkeit der Krystallisation in Betracht kommt. Tatsächlich gelang es dem Vf., durch Steigerung der Intensität der Rührung und Erniedrigung der Reaktionstemperatur beim *Kaliumsulfat* die wahre Krystallisationsgeschwindigkeit, unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit zu messen. Die Rührung erfolgte dabei, indem die Krystalle in der Lösung rasch herumgewirbelt wurden.

Eine Lsg. von 84 g  $K_2SO_4$  in 1 l W., die bei 0° übersättigt, aber bei Abwesenheit von Keimen unbegrenzt haltbar ist, wird in einem Becherglas, das sich in einem Thermostaten von 0° befindet, gerührt, dann in gemessenem Zeitpunkt eine Menge von 10 g sehr gleichmäßiger, feinkörniger Kaliumfulfat-Krystallkeime eingebracht. Von Zeit zu Zeit werden dann Proben von je 5 ccm der Fl. mittels einer mit Wattefilter versehenen Pipette entnommen und darin die Konzentration an



$K_2SO_4$  bestimmt. — Was zunächst die Abhängigkeit von der Oberfläche betrifft, so ergeben vorläufige Verss., daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Oberfläche. Von der Rühr-, also von der Diffusionsgeschwindigkeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Rührungen von etwa 300 Umdrehungen pro Minute unabhängig, es wurden aber Rührgeschwindigkeiten bis zu 3000 Umdrehungen verwendet. Alle Verss. zeigen für die Abnahme der Übersättigung mit der Zeit den gleichen Verlauf. Dieser Verlauf läßt sich nicht durch eine Formel erster Ordnung, aber sehr gut durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung wiedergeben. Die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten Konstanten ist innerhalb einer Versuchsreihe sehr gut, und die Abweichungen vom Mittelwert betragen im Mittel nur etwa 2–3%. Die Krystallisation des Kaliumsulfats erfolgt also nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit beträgt etwa 1,6 pro  $10^0$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 385—99. 21/1. 1908. [11/10. 1907.] Jena. Mineral-geol. Inst. der Univ.) BRILL.

F. M. G. Johnson und N. T. M. Wilsmore, *Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak*. Die Veränderung der freien Energie läßt sich am besten messen, wenn die Rk. in einem galvanischen Element vor sich geht. Als Bezeichnung für  $C_0$  in der NERNSTschen Gleichung  $C_0 = \frac{RT}{nF} \ln C$  finden die Vff. elektrolytische „*Potentialität*“ passender als „*Potential*“. Diese Werte von  $C_0$  mußten als die Affinitätskonstanten der Elemente angesehen werden; doch sind sie nicht einfach additiv. Die Vff. wollen die Werte unter Bedingungen, die von den üblichen in wss. Lsgg. möglichst verschieden sind, messen, nämlich in fl. Ammoniak; die vorliegende Publikation ist eine einleitende.

Als Normalelektrode wird Cd in einer gesättigten  $Cd(NO_3)_2$ -Lsg. gewählt. Durch die Lsgg. muß ein schwacher mit  $NH_3$  gesättigter Wasserstoffstrom geleitet werden, um die Luftkohensäure und damit das Ausfallen von Salzen auszuschließen. Alle Messungen — die teils elektrometrisch, teils galvanometrisch sind — werden bei  $-33,5^0$ , dem Kp. des fl.  $NH_3$ , ausgeführt; als Lösungsmittel wird eine etwa 0,5-n.  $KNO_3$ -Lsg. in  $NH_3$  benutzt, um Kontaktpotentiale zwischen den Lsgg. möglichst zu eliminieren. Zum Leitendmachen des Quarzfadens im DOLEZALEKschen Elektrometer benutzen die Vff. eine konz. LiCl-Lsg., die besser ist als die übliche  $CaCl_2$ -Lsg.

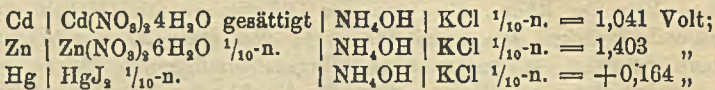
Folgende Metalle und Salze werden untersucht:  $AgNO_3$  und  $AgJ$  gegen Feinsilber und Elektrolytsilber,  $HgJ_2$  gegen  $Hg$ ,  $Pb(NO_3)_2$  gegen verschiedene Arten Blei,  $Zn(NO_3)_2$  gegen reines  $Zn$ ,  $MgJ_2$  gegen  $Mg$ ,  $Ni(NO_3)_2$  gegen Elektrolytnickel,  $Cu(NO_3)_2$  gegen Elektrolytkupfer, das sich in wasser- und sauerstofffreiem  $NH_3$  nicht auflöst,  $Ca$  gegen  $Ca(NO_3)_2$ ,  $NH_4$ -Amalgam gegen  $NH_4NO_3$ ,  $Na$  gegen  $NaNO_3$  und  $NaCl$ ,  $K$  gegen  $KJ$ . Mit einer Pt-Elektrode in einer durch Lsg. von *Alkali*-metall blau gewordenen Lsg. erhält man die gleiche EMK. wie mit festen Alkali-elektroden. Die blaue Farbe dürfte also von einer kolloidalen Lsg. oder Suspension des Metalls herrühren. Mit  $Zn$  und  $Cd$  erhält man die konstantesten Werte, doch schwärzt sich das  $Zn$  (ebenso das  $Mg$ ) in der Fl. nach einiger Zeit. Die EMK. des  $Ni$  fällt anfangs, wird aber schließlich konstant.

Nach Möglichkeit werden 1,0-, 0,1- und 0,01-n. Lsgg. untersucht. Für  $Cu | 1,0-n. Cu(NO_3)_2 | Cd$  ergibt sich — infolge von Komplexbildung — ein kleinerer Wert als mit der  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg.

Um die Resultata mit Messungen vergleichen zu können, die in wss. Lsgg. gemacht wurden, werden einige Bestst. gegen die  $\frac{1}{10}$ -n.  $KCl | Hg_2Cl_2 | Hg$ -Elektrode angestellt. Der die beiden Lsgg. und Elektroden verbindende Heber, in dem also



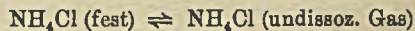
eine Temperatursteigerung von ca. 50° statthat, wird mit konz. wss. Ammoniaklsg. (D. 0,880) gefüllt. Auf die Wasserstoffelektrode bezogen, erhalten die Vff. folgende EMK.:



Unter der Annahme, daß die EMK. des Halbelements Cd  $\mid \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gesättigt 1,048 Volt ist, werden die verschiedenen Einzelpotentiale berechnet und mit den elektrolytischen Potentialen für 1-n. Ionenkonzentrationen in wss. Lsg. verglichen. Die Ordnung der Potentialserien ist in beiden Lösungsmitteln die gleiche. Wahrscheinlich bilden die *Metalle K, Na, Ca und Mg mit NH<sub>3</sub>-Lsgg. ihrer Salze* keine wirklich umkehrbaren Elektroden. Die Potentiale in NH<sub>3</sub> sind durchweg höher als in W. Der Grund kann in Wärmepotentiale und in relativ kleinen Ionenkonzentrationen im NH<sub>3</sub> liegen. Eine definitive Deutung der Zahlen ist daher zurzeit noch nicht möglich. (Elektrochem. Ztschr. 14. 203—6. Januar. 223—28. Februar.) W. A. ROTH-Greifswald.

**R. Abegg, Ein Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte?** Die DD. von Salmiak-Dampf entspricht unter gewöhnlichen Bedingungen beim Kp. nahezu völliger Dissoziation in NH<sub>3</sub> u. HCl. Es ist also die Gleichgewichtskonzentration von undissoziiertem Ammoniumchlorid-Dampf sehr klein, und das muß dann nach der Theorie der heterogenen Gleichgewichte auch stets, unabhängig von der Ggw. der Dissoziationsprodd. oder anderer Gase, der Fall sein. Es sollten also auch bei absoluter Trockenheit, wo nach BAKER NH<sub>4</sub>Cl undissoziiert verdampft, sich nur sehr kleine Dampfkonzentrationen einstellen. Daß dies nicht der Fall ist, geht schon aus den Arbeiten BAKERS hervor, wird aber auch durch die auf Anregung des Vf. ausgeführten Messungen JOHNSONS (cf. folgendes Ref.) exakt bewiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 455—56. 21/1.) BRILL.

**F. M. G. Johnson, Der Dampfdruck von trockenem Salmiak.** Der Dampfdruck von Salmiak in absolut trockenem Zustand, also das Gleichgewicht:



bei Abwesenheit von NH<sub>3</sub> und HCl, wird auf Anregung ABEGGS (cf. vorsteh. Ref.) gemessen. Die Messung geschieht, um Kontakt mit Hg zu vermeiden, mittels des LADENBURG-LEHMANNschen Glasmanometers (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 20; C. 1906. I. 886) in einem sinnreich konstruierten App., in welchem die Dämpfe nur mit Glas in Berührung kamen, und der durch überhitztes Platin hineindestilliertes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vollständig trocken erhalten wird. Um die absolute Trockenheit zu kontrollieren, werden parallel mit den Dampfdruckbest. in einer mit dem App. verbundenen und elektrisch abschmelzbaren DUMASSchen Birne Best. der DD. des verwendeten Salmiakdampfes vorgenommen.

Die DD.-Best. des trockenem Salmiaks zeigt, daß bei 323° 1 Mol. festes NH<sub>4</sub>Cl 1,08 Mol. Gas liefert, ergibt also in Übereinstimmung mit den Messungen BAKERS praktisch keine Dissoziation. Der Dampfdruck dieses trockenem Salmiaks war: bei 256° 57 mm; bei 284° 156 mm; bei 332° 540 mm. Wie der Vergleich mit den folgenden Messungen gewöhnlichen, lufttrockenen Salmiaks zeigt, ist die Dampfdruckkurve für das absolut trockene und das gewöhnliche Ammoniumchlorid identisch: 211° 9 mm; 345,5° 43 mm; 287° 167 mm; 307° 286 mm; 332° 544 mm; 335° 784 mm. Die danach sich thermodynamisch berechnenden Verdampfungswärmen für trockenem, nicht dissoziierendes, und für gewöhnliches, dissoziierendes Ammoniumchlorid sind also dieselben: Salmiak würde also keine oder nur eine



sehr kleine Dissoziationswärme haben. Weitere Messungen sollen Aufklärung bringen. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 457—63. 21/1.)  
BRILL.

Z. Thullie, *Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie*. In Anbetracht des Widerspruches der Unterss. von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 70; C. 1905. I. 1686) mit den Resultaten anderer Forscher, hat Vf. die theoretisch-mathematischen Ableitungen von VOIGT (Ann. der Physik 1902. 115) mit Berücksichtigung neuer Annahmen wiederholt u. ist in Übereinstimmung mit LANGEVIN zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. die Elektronentheorie gibt die einfachste Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Körper; 2. die von dieser Theorie angenommene, kreisförmige Zentralbewegung der Elektronen um den Massenmittelpunkt des Systems bildet eine Art von AMPÈRE'schen Molekularströmen; 3. die allgemeine magnetische Körpereigenschaft ist der Diamagnetismus. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 749—67. 24/2. Lemberg. Univ.-Lab.)  
V. ZAWIDZKI.

Marie Sadzewicz, *Über sogenannte photoelektrische Ermüdung der Metallplatten*. Vorläufige Mitteilung. Vf. studierte die Erscheinungen der photoelektrischen Ermüdung, bestehend in der Abnahme des Photostromes mit der Belichtungsdauer der Kathode durch ultraviolette Strahlen, u. ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die Ermüdung ist nicht direkt proportional der Belichtungszeit; der Ermüdungsgrad ist unabhängig von der Intensität des ursprünglichen Photostromes, ebenso wie von dem Zustande der Platten u. deren photoelektrischer Sensibilität. Wesentlich für das Zustandekommen dieser Erscheinung ist die Ggw. einer die Platten umgebenden Gasatmosphäre. Sie findet statt sowohl in Sauerstoffatmosphäre, wie auch in Wasserstoff-, Stickstoff- u. Kohlendioxidatmosphäre. In strömenden Gasen ist die Ermüdung bedeutend kleiner als in ruhenden. Die ultravioletten Strahlen bilden den zweiten Faktor. Die photoelektrische Ermüdung scheint also durch die Absorption der Gase durch die Metalloberflächen bedingt zu sein, welche Absorption ihrerseits durch ultraviolette Strahlen befördert wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 497—98. 24/2. Lemberg. Univ.-Lab.)  
V. ZAWIDZKI.

W. Scheffer, *Über die mikroskopische Beschaffenheit photographischer Negativ-trockenplatten*. (Vgl. S. 3.) In Mikrophotogrammen veranschaulicht Vf. die Wrkg. der Entw. auf lichtempfindliche Ag-Verbb.; das ursprüngliche Korn erscheint in Gestalt und Farbe vollkommen verändert. — Eine Anzahl ganz dünn gegossener Bromsilbergelatineplatten wurde nach gleichmäßiger Belichtung verschieden lange entwickelt. Auf diese Weise lassen sich die ersten überhaupt wahrnehmbaren Anfangsstadien der Entw. sichtbar machen; sie erscheinen als kleine Kügelchen, die durch feine Fäden mit dem ursprünglichen AgBr-Korn verbunden sind. Diese Gebilde entstehen wahrscheinlich, indem bei der Belichtung Partikelchen des Kornes weggeschleudert werden, die dann die Gelatine durchdringen, einen Schußkanal bildend. Fixiert man die Negativplatte primär und entwickelt dann physikalisch, so sind zunächst nur die Keime vorhanden; bei längerer Entw. bildet sich um diese herum ein großes, schwarzes Korn. Das Material hierzu stammt von den keimlos gebliebenen Körnern (Nährkörner), die sich im Entwickler lösen, um sich auf den Ausgangskörnern niederzuschlagen. — Eine weitere Versuchsreihe zeigt den Einfluß der Belichtung unter sonst gleichen Bedingungen. Bei Unterbelichtung entstehen zu wenig Keime; bei Überbelichtung werden zu viele Körner in den Zustand des Ausgangskornes versetzt, so daß Mangel an Nährkörnern eintritt. — Ein zu dünner Entwickler ist nicht imstande, die Lsg. aller Lösungskörner zu bewirken. — Sehr dünne Schnitte der Gelatineschicht zeigen die topographische



Anordnung des Kornes. Das entwickelte Korn wächst mit der Dauer der Entw.; der Entwickler diffundiert allmählich in die Tiefe der Schicht. — Weitere Schnitte veranschaulichen die Wrkg. des Verstärkens u. Abschwächens. Durch Verstärkung kommen keine neuen Körner zustande, sondern die vorhandenen werden in bezug auf ihre M. vergrößert, was zur Folge hat, daß stärker belichtete Stellen unverhältnismäßig lichtundurchlässiger werden. — Die beiden Abschwächer, Blutlaugensalz und Ammoniumpersulfat, zeigen in ihrer Wrkg. einen deutlichen Unterschied; ersterer dringt nur bis zu einer gewissen Tiefe der Schicht, während letzterer in der ganzen Schicht gleichmäßig lösend auf die entwickelten Körner wirkt (Ver-mehren, bezw. Vermindern der Gegensätze). Setzt man dem Ammoniumpersulfat Rhodansalze zu, so verhält es sich genau wie Blutlaugensalz. — Auf andere Weise noch läßt sich eine Verkleinerung der Gegensätze des Negativs erreichen, wenn man das entwickelte Korn, etwa durch HCl und Dichromat, wieder ausbleicht und von neuem nach Belieben entwickelt; dieses Verf. ist in gewissem Sinne der Abschwächung durch Ammoniumpersulfat überlegen. (Chem.-Ztg. 31. 1203—6. [4/12. 1907.] Vortrag in der Sektion f. Physik d. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte. Dresden.)

JOST.

J. D. Van der Waals jr., *Über die Frage der Wellenlänge von Röntgenstrahlen.* Aus den Verss. von HAGA u. WIND (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 18. 435) läßt sich berechnen, daß die Röntgenstrahlen eine Wellenlänge von  $1,3 \cdot 10^{-8}$  cm haben, während WIEN diese Wellenlänge zu  $2,3 \cdot 10^{-10}$  cm angegeben hat (Ann. der Physik [4] 18. 991; C. 1906. I. 430). Die letztere Rechnung fußt auf der Annahme, daß die Kathodenpartikelchen ihre große Geschwindigkeit durch eine einfache, geradlinig wirkende Hemmung an der Antikathode verlieren. Ist dies nicht der Fall, sondern kommt z. B. das Partikelchen erst nach einer Reihe von Schwingungen um die Gleichgewichtslage zum Stillstand, so wird die WIENSche Rechnung unrichtig. Das letzte ist wahrscheinlich der Fall, da sonst die Röntgenstrahlen vollständig polarisierbar sein müßten. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 91—93.)

SACKUR.

C. H. Wind, *Eine Hypothese über den Ursprung der Röntgenstrahlen.* WIEN hat (vgl. vorsteh. Ref.) die Wellenlänge der Röntgenstrahlen unter der Annahme berechnet, daß die Elektronen beim Auftreten auf die Antikathode in ihrer Bewegung vollständig gehemmt werden. Man kann jedoch auch annehmen, daß sie zum Teil durch die Atome der Antikathode hindurchgehen, u. daß diese getroffenen materiellen Atome dann die Ausgangspunkte der Ätherwellen sind, die wir als Röntgenstrahlen wahrnehmen. Ist  $a$  der Durchmesser eines Atoms,  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit, so ist die Dauer einer solchen Ätherwelle  $= c \cdot \frac{a}{v}$ , d. h.  $= 3 \cdot 10^{-8}$ , wenn  $a = 10^{-8}$  gesetzt wird. Man hat dann ein Mittel, aus der experimentell bestimmbar Wellenlänge den Durchmesser eines Atoms zu berechnen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 94—99.)

SACKUR.

W. Wien, *Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energieelement.* Der von Vf. früher (vgl. vorstehendes Ref.) berechnete Wert für die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen führte zu der Ansicht, daß die Sekundärstrahlen ihre Energie nicht den auftreffenden Röntgenstrahlen verdanken, sondern der inneren Energie des Atoms, aus dem sie losgelöst werden. Dieses Resultat wurde seinerzeit durch die Verss. von BUMSTEAD gestützt (Philos. Magazine [6] 11. 292; C. 1906. I. 811), die jedoch ihrerseits durch ANGERER (S. 198) nicht bestätigt werden konnten. Daher gelangt der Vf. jetzt zu einer anderen Auffassung



der Entstehung der sekundären Kathodenstrahlen, die sich als einfache Erweiterung der PLANCKSchen Strahlungstheorie auf Röntgenstrahlen ergibt. Es folgt, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen nur von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängt und unabhängig von dem Material ist, das sie aussendet. Dieses Resultat wurde experimentell bestätigt, allerdings ist den Sekundärstrahlen noch ein nicht unerheblicher Betrag einer langsamen Strahlung beigemischt. Für die Wellenlänge der Röntgenstrahlen berechnet sich der Wert  $3,75 \cdot 10^{-9}$  cm. (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1907. 598—601. [23/11.\* 1907.] Würzburg.) SACKUR.

Erich Regener, *Über die Zählung der  $\alpha$ -Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums.* (Vorläufige Mitteilung.) Cf. S. 918. Man kann die Zahl der in der Zeiteinheit auf dem SIDOTSchen Blendenschirm aufblitzenden Lichtpünktchen bestimmen, um zu sehen, ob sie der Zahl der  $\alpha$ -Teilchen entsprechen. Das ist nach den vorläufigen Verss. der Fall. Von einem Poloniumpräparat wird ein kleiner Teil ausgeblendet, die SIDOTSche Blende befindet sich auf einem Objektträger, der sich in variabler Entfernung von dem Poloniumpräparat befindet. Der Objektträger wird durch ein schwach vergrößerndes Mikroskop mit verschiedenen Blenden betrachtet (nachdem das Auge völlig ausgeruht ist) und die Zahl der Lichtpünktchen während einiger Minuten von der Rückseite her gezählt (mit Morseapparat u. Stoppuhr). Der Sättigungsstrom des Präparates wird bestimmt. Nach RUTHERFORD ist die Anzahl der von einem  $\alpha$ -Teilchen erzeugten Ionenpaare, wenn ein  $\alpha$ -Teilchen zwei Elementarquanten transportiert, 188000. Die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen, die dem Sättigungsstrom des Präparates (\*) entspricht, ist unter derselben Annahme:  $Z = \frac{i}{188000 e}$ , wo  $e$  das elektrische Elementarquantum bedeutet.

Ist  $e = 3.4 \times 10^{-10}$ , so wird  $Z = 2200$ , während sich aus der optischen Messung ca. 1800 ergibt. Also ist der Nachweis erbracht, daß die Zahl der auf einem geeigneten Zinksulfidschirm beobachteten Lichtblitze nur wenig von der Zahl der auftretenden  $\alpha$ -Teilchen abweicht.

Der Vf. weist mit derselben Methode nach, daß sich die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen beim Durchgang durch Metallfolie nicht ändert. — Man kann aus den Verss. des Vfs. je nach den gemachten Annahmen auch das Elementarquantum berechnen und würde, je nach der Annahme der Ladung des  $\alpha$ -Teilchens, 4 oder  $8 \times 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten finden. Mit den neuen Saitengalvanometern kann man die  $\alpha$ -Teilchen wahrscheinlich elektrisch zählen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 78—83. 15/2. [7/2.\*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ladislaus Natanson, *Beitrag zur elektromagnetischen Theorie der Extinktion und Dispersion in gasförmigen Stoffen.* Es werden auf Grundlage der Elektronentheorie und der MAXWELL-LORENTZSchen Fundamentalgleichungen Gleichungen für die Dispersion eines homogenen Körpers abgeleitet, die allgemein gültig sind. Bezüglich dieser komplizierten Gleichungen und der mathematischen Ableitung muß hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Sie sind analog den schon früher von DRUDE, von PLANCK und von LORENTZ abgeleiteten und vereinfachten sich wesentlich, wenn man außer der (darin implizite enthaltenen) Annahme, daß die zu einem Molekül gehörigen Elektronen nicht gegenseitig aufeinander einwirken, auch noch die weitere Annahme macht, daß eine Substanz vorliegt, die nur eine Art von Elektronen enthält, und daß nur jener Teil des Spektrums derselben betrachtet wird, der von den Absorptionsstreifen der Substanz weit entfernt ist. Es wird dann, wenn  $\lambda$  die Wellenlängen und  $\nu$  die Brechungsindices bedeuten,

$$(D - A / \lambda^2)(\nu - 1) = \frac{1}{2},$$



worin die Konstanten  $D$  u.  $\Delta$  berechenbar sind, wenn 2 Brechungsindices bekannt sind. Mit Hilfe der Konstanten läßt sich dann die DE.  $L$  der betreffenden Substanz berechnen aus:  $(L-1)(D-1) = 3$ .

Nimmt man an, daß die Zahl der „Dispersionselektronen“ in einem Molekül  $a$  ist, so muß ferner nach diesen Gleichungen  $a \cdot \Delta$  für alle Substanzen denselben Wert haben. Ist nun (wie schon DRUDE zum Teil angenommen hat) die Zahl  $a$  der Dispersionselektronen in einem Molekül gleich der Gesamtzahl  $v$  der Valenzeinheiten oder „Bindungen“, so muß  $v \cdot \Delta$  eine allgemein gültige Konstante sein. Das ist in der Tat für die folgenden Gase annähernd der Fall, wenn für  $v$  die im folgenden gegebenen Werte angenommen werden: *Wasserstoff*. Die besten vorliegenden Werte für  $v$  stimmen sehr gut mit den obigen Gleichungen überein, wenn im Mittel  $D$  11043,  $\Delta$  7,36 gesetzt wird.  $v \Delta$  ist für  $v = 2$  im Mittel 15,89. — *Sauerstoff*.  $D$  5633,  $\Delta$  3,76, für  $v = 4$  wird im Mittel aus allen vorliegenden Zahlen  $v \Delta$  15,25. — *Kohlenoxyd*.  $D$  4594,  $\Delta$  3,67, für  $v = 4$  wird  $v \Delta$  14,75. — *Kohlensäure*.  $D$  3394,3,  $\Delta$  2,15, für  $v = 8$  wird  $v \Delta$  17,00. — *Schwefelkohlenstoff*.  $\Delta$  2,22, für  $v = 8$  wird  $v \Delta$  17,76. — *Ammoniak*.  $\Delta$  2,97, für  $v = 6$  wird  $v \Delta$  17,82. — *Schwefeldioxyd*.  $\Delta$  2,15, für  $v = 8$  wird  $v \Delta$  16,80.

Es ist somit  $v \Delta$  tatsächlich für die angeführten Gase hinreichend konstant, u. zwar im Mittel 16,3. Auch Zink ordnet sich mit  $v = 2$  gut ein, wenn man annimmt, daß bei CUTHBERTSONs Messungen der Brechungsindices das gasförmige Zink 2-atomig war. — Es scheint somit, daß tatsächlich die Zahl der *Dispersionselektronen* gleich oder proportional ist der Zahl der Valenzeinheiten. Von den Gasen, für die Messungen vorliegen, versagen nur Stickstoff, Stickoxydul und Cyan vollständig, indem sie zu hohe Werte für  $v \Delta$  liefern. Offenbar stellt die obige Regel nur eine grobe Annäherung dar. — Wichtig ist, daß aus  $v \Delta = 16,3$  sich für das Verhältnis der Ladung zur M. des Elektrons  $e/m$  der Wert  $1,34 \cdot 10^7$  ergeben würde, ganz abweichend von dem allgemeinen angenommenen Wert  $e/m$   $1,87 \cdot 10^7$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 321—55; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 316—54. 3/12. 1907.)

BRILL.

W. J. H. Moll, *Untersuchung einiger infraroten Spektren*. Der Vf. diskutiert zunächst die Methoden, nach denen man die ultraroten Strahlen messen kann, und entscheidet sich zu seinen eigenen Verss. für die Anwendung der Thermosäule (Eisen-Konstantan) u. eines empfindlichen Panzergalvanometers, dessen Ausschläge automatisch registriert werden. Gemessen werden mittels eines Spektrometers mit Steinsalzprisma die Spektren der Alkalien *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* u. *Caesium*, die im elektrischen Bogen verdampft werden, ferner das Spektrum einer mit einer Steinsalzplatte verschlossenen *Quecksilberlampe* u. einer NERNSTschen Lampe. Aus den bekannten Dispersionsformeln werden die Wellenlängen der einzelnen Strahlen berechnet und zusammen mit den zubehörigen Brechungsindices des Steinsalzes und den Intensitäten tabellarisch mitgeteilt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 100—34.)

SACKUR.

J. B. Senderens, *Über das Katalysierungsvermögen der Kieselsäure und Tonerde*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1111; C. 1907. II. 289.) Die  $\text{SiO}_2$  zeigt, je nachdem ob sie in Form von fein pulverisiertem Quarz oder in amorphem, gefälltem Zustande zur Anwendung kommt, den Alkoholen gegenüber ein ganz verschiedenes Katalysierungsvermögen. Diese Verschiedenheit der Wrkg. steht in Zusammenhang mit der Temperatur, auf welche die  $\text{SiO}_2$  erhitzt wurde, und der Erhitzungsdauer. Aus Natriumsilicat gefällte, gewaschene und bei gelinder Hitze getrocknete  $\text{SiO}_2$  bildet mit den *Alkoholen* bei etwa  $280^\circ$  ausschließlich *Äthylenkohlenwasserstoffe*. Wird diese  $\text{SiO}_2$  zuvor eine Stunde bei lebhafter Rotglut gegläht,



so reagiert sie mit A. erst bei  $340^{\circ}$  und liefert 5,3% H neben Äthylon, wird sie zuvor 6 Stunden auf helle Rotglut erhitzt, so tritt eine Rk. erst bei  $390^{\circ}$  ein unter B. von Äthylon und 17,1% H. Durchsichtiger, feinpulverisierter Quarz reagiert mit A. erst bei  $460^{\circ}$  unter B. von Äthylon und 52% H; wird dieser Quarz aber zuvor 6 Stunden auf helle Rotglut erhitzt, so zersetzt er den A. erst bei  $480^{\circ}$  unter B. von 95,2% H. — Die Tonerde verhält sich in bezug auf ihr Katalysierungsvermögen den Alkoholen gegenüber wie die  $\text{SiO}_2$ . — Die Ggw. fremder, inaktiver Substanzen, wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , verringert zwar die Aktivität des Katalysators, beeinflußt aber die Natur der Reaktionsprodd. nicht, während aktive Substanzen, wie Fe und Feilspäne anderer Metalle mit den Prodd. ihrer eigenen Katalyse das Endresultat modifizieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 125—27. [20/1\*.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 197—202. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Edmund Knecht, *Drei Vorlesungsversuche. 1. Synthese des Calciumcarbid, resp. des Acetylen*. Ein erbsengroßes Stück metallisches Ca wird auf ein ausgehöhltes Stück Holzkohle gelegt und mit einer kleinen Flamme am Gebläse erhitzt; in wenig Sekunden fängt das Metall Feuer, brennt einen Augenblick mit intensiv orangegelber Flamme und versinkt dann in die Kohle. Im Inneren der Kohle findet man beim Zerschlagen einen harten Klumpen von Calciumcarbid, der mit W. sofort Acetylen entwickelt.

2. *Eine sichtbare Autoxydation*. Bei der Einw. von *Titanesquisulfat* auf *Permanganat* in verd., schwefelsaurer Lsg. ändert sich die Farbe der Permanganatlsg. allmählich von Blaurot zu Scharlach und zeigt beim vorsichtigen Arbeiten schließlich die rein orangegelbe Farbe des Titansuperoxyds. Zusatz eines Überschusses des Reagens entfärbt die Lsg. (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3324; C. 1905. II. 1512). Titanisulfat gibt keine Rk. mit Permanganat.

3. *Fällen des Kupfers als Metall durch Titanesquisulfat*. Fügt man zu einem mit dest. W. gefüllten 1—2 l fassenden Glaszylinder ca. 1 ccm einer 10%ig. Kupfersulfatlsg., dann ca. 5 ccm der käuflichen Titanesquisulfatlsg. und rührt gut um, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung des sehr fein verteilten metallischen Cu, das im auffallenden Licht die charakteristische Farbe des reinen Metalles zeigt, im durchgehenden Lichte dagegen blau erscheint. Die Rk. ist noch sichtbar bei Ggw. von 1 Teil Cu in 1000000 Tln. der Lsg.; die in verd. Lsgg. langsam eintretende Fällung vollzieht sich in konz. (z. B. 1 g Kupfersulfat auf 1 l) fast sofort; die Fl. wird undurchsichtig und sieht fast aus wie festes Cu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 498—99. 22/2. [18/1.] Manchester. Municipal School of Technology.) BUSCH.

## Anorganische Chemie.

G. Baume, *Experimentaluntersuchungen über die Gase Schwefeldioxyd, Methyläther und Methylchlorid*. I. In der Absicht, die At.-Geww. von H, C, Cl zu berechnen, studierte Vf. zunächst die Dichte, die kritischen Konstanten und die Zusammendrückbarkeit von  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  u.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Zur Ausarbeitung der Methoden, die sehr eingehend beschrieben werden, untersuchte Vf. auch  $\text{SO}_2$ . Da der Wert der an den Messungen anzubringenden Korrekturen (Kontraktion der Gefäße durch den Luftdruck, Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum) schneller wächst als die Menge der angewendeten Substanz, u. da die Genauigkeit der Best. der Korrekturen nicht sehr groß ist, empfiehlt es sich, möglichst wenig Substanz zu verwenden. Vf. zeigt, daß es möglich ist, die D. nach der „Ballonmethode“ auch mit weniger als  $\frac{1}{2}$  l auf  $\frac{1}{10000}$  zu bestimmen. Nach der chemischen Reinigung wurden alle Gase noch mehrfach fraktioniert. Statt leer wurden die Ballons mit



dem betreffenden Gase unter bekanntem (gemessen nach MACLEOD) vermindertem Druck gewogen. *Dichte* (Gewicht des „Normalitters“ bei 0° 760 mm unter 45° Breite am Meeresspiegel) von Schwefeldioxyd 2,9266, Methyläther 2,1096, Methylchlorid 2,3045. Durch Best. der D. bei kleineren Drucken als 1 Atmosphäre erhielt Vf. die Kurve der Koeffizienten der *Zusammendrückbarkeit* dieser Gase bei 0°, entsprechend den Gleichungen für  $\text{SO}_2$   $y = -0,02381 L/L_0 + 1,02381$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$   $y = -0,02656 L/L_0 + 1,02656$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$   $y = -0,02215 L/L_0 + 1,02215$  ( $L_0 =$  Normalliter). Daraus berechnet sich  $A'_0$  (Kompressibilitätskoeffizient zwischen den Drucken 0 u. 1 Atmosphäre) für  $\text{SO}_2$  zu 0,0238,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  zu 0,02656,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zu 0,02215. Kritische Konstanten für  $\text{CH}_3\text{Cl}$   $T_c = 416,3^\circ$  absolut u.  $p_c = 65,85$  Atmosphären.

II. Die erhaltenen Resultate verwendet Vf. weiter zu einer Kontrolle der verschiedenen Methoden zur genauen *Berechnung der Molekulargewichte der Gase aus ihren Dichten*. Die Gleichungen von LEDUC für das *Gesetz der Molekularvolumina* erlauben die D. mit einer Genauigkeit von ca. 0,001—0,003 (die Abweichungen liegen immer in derselben Richtung) zu berechnen. Die Formeln sind um so genauer, je mehr das Verhältnis  $T_c : 4p_c$  sich der Eins nähert. — Die *Methode der Grenzdichten* führt zu sehr ähnlichen Resultaten wie die gravimetrischen Verf.; die Mol.-Geww. sind für  $\text{SO}_2$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  eher etwas niedriger, für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  eher etwas höher. — Auch die *Reduktion der kritischen Elemente* führt zu kleineren Werten als die chemischen Methoden; die Abweichungen sind ein wenig größer als nach der Methode der Grenzdichte und im allgemeinen um so kleiner, je mehr das Verhältnis  $T_c : p_c$  sich 1 nähert. (Journ. de Chim. physique 6. 1—91. 15/2. 1908. [Juli 1907.] Genf. Phys.-chem. Lab. der Univ.)  
GROSCHUFF.

Max Bodenstein, *Notiz über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht*. Die bekannten Verss. des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. 22. 23; C. 1897. I. 491) hatten gezeigt, daß der Zerfall von HJ beim Erwärmen im Dunkeln als Rk. zweiter Ordnung, beim Bestrahlen mit Sonnenlicht aber als Rk. erster Ordnung vor sich geht. Es war dagegen der Einwand möglich, daß durch Absorption des wirksamen Lichts schon nach Durchstrahlung geringer Schichtdicken die Ordnung der Rk. scheinbar stark heruntersetzt wird, wie dies seither bei anderen photochemischen Rkk. beobachtet wurde. Um diesen Einwand zu prüfen, vergleicht Vf. den Zerfall von HJ in Glasröhrchen (von 2 cm Dicke), die von Luft umgeben waren, mit dem Zerfall in Glasröhrchen gleicher Form und Größe, die von einer 2 cm dicken Schicht von HJ-Gas umgeben waren. Die Resultate in beiden Fällen sind nahezu identisch. Es tritt also innerhalb der verwendeten Schichtdicken keine wesentliche Absorption des wirksamen Lichts ein, und der Unterschied zwischen der Rk. im Dunkeln und der im Licht ist ein tatsächlicher. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 447—48. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.)  
BRILL.

Wolterreck, *Über die Synthese des Ammoniaks*. Im Anschluß an die Mitteilungen von BRUNEL u. WOOG (S. 209) berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner eigenen Verss. Vgl. hierzu die franz. Patente Nr. 328415 und 332591. Leitet man ein trockenes Gemisch von 1 Vol. N und 3 Vol. H bei 550° über reduziertes Fe, welches in dünner Schicht auf Asbest ausgebreitet ist, so bilden sich geringe Mengen von  $\text{NH}_3$ . Ersetzt man das Fe durch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , so nimmt die Menge an  $\text{NH}_3$  wohl etwas zu, jedoch hört die Rk. in beiden Fällen nach einer gewissen Zeit auf. Das gleiche Resultat erhält man mit den Oxyden des Ni, Co, Cu, Cd, Ag, Pb, Bi, Cr u. Fe; von diesen Oxyden liefern die drei letzteren die größte Ausbeute an  $\text{NH}_3$ . Ersetzt man den N durch Luft, so wird die Rk. eine kontinuierliche; am meisten verbessert die Einführung von Wasserdampf in das Gasgemisch das Resultat. —



Leitet man ein Gemisch von 1 Tl. H und 78 Tln. Luft, die bei 80° mit Wasserdampf gesättigt worden waren, über ein oxydiertes und vor dem Vers. durch CO wieder reduziertes Eisendrahtnetz, so erhält man bei 300—350° die günstigsten Resultate, nämlich aus 100 l Luft in 4½ Stunden 204 mg NH<sub>3</sub>.

Das stets vor dem Vers. wieder zu reduzierende Fe wird besser durch Koks oder Holzkohle ersetzt. 80 g Koks lieferten bei der Verbrennung durch 868 l bei 80° mit Wasserdampf gesättigter Luft innerhalb 47 Stunden — Temperatur 400° — 337 mg NH<sub>3</sub>. Bessere Resultate lieferte Torf; 441,2 g ergaben 11 g NH<sub>3</sub>. Kleine Mengen von NH<sub>3</sub> entstanden auch bei Verwendung von (N-freier) Zuckerkohle, wenn die Temperatur 700° nicht überstieg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 124—25. [20/1.\*])

DÜSTERBEHN.

William G. Llewellyn, *Die Wirkung des Erhitzens von gelbem Phosphor im Ammoniakstrom*. Durch Dest. von gelbem Phosphor im NH<sub>3</sub>-Strom wurde weißer Phosphor erhalten. (Chem. News 96. 296—97. 20/12. 1907. London. The Polytechnic.)

HENLE.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen*. 2. Mitteilung. Über das Phosphorpentasulfid (mit W. Scharfenberg). (1. Mitteilung: STOCK, THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2719; C. 1905. II. 1408.) Mit dem App., Fig. 29, konnten die Vff. größere Mengen P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> destillieren. Rundkolben A (500 ccm Inhalt) trägt eingeschliften Glasrohr B, dessen seitliches Ansatzrohr zur Quecksilberluftpumpe führt. Auf B ist die eine Beobachtung des Becherinnern ermöglichende planparallele Glasplatte C aufgekittet, in welche zwei der Stromzuführung dienende Glasröhren DD luftdicht eingesetzt werden. An ihren unteren Enden sind Platindrahtbügel eingeschmolzen, in welche die Elektroden des Becherchens E eingehängt werden. Die Röhren DD sind mit Hg gefüllt, in welches die stromleitenden Drähte eingetaucht werden können. Becherchen E ist doppelwandig wie ein WEINHOLDSches Gefäß, trägt am oberen Rande gegenüber 2 Röhren angeschmolzen, durch deren geschlossene Enden je ein 0,7 mm starker Platindraht hindurchgeht; unten ragen die Drähte in den gewölbten Teil des Mantelraumes hinein, oben sind sie an hakenförmig gebogene, schmale Platinbleche angelötet. Das Becherchen läuft unten in ein Glasrohr aus, durch welches der Zwischenraum zwischen den Wänden mit feinkörniger Kryptolmasse gefüllt wird. Beim Durchleiten des Stromes wird das Becherchen so ganz gleichmäßig erhitzt. Das Glasrohr wird abgeschmolzen, während das Gefäß auf die höchste gebrauchte Temperatur erhitzt wird, da es sonst durch die Luft im Mantelraum zersprengt wird.

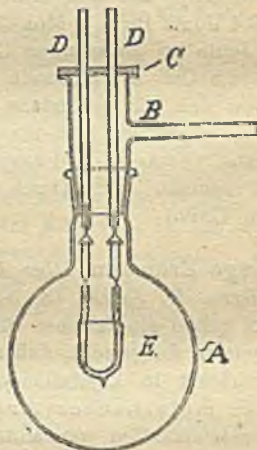


Fig. 29.

Bei diesem gleichmäßigen Erwärmen destilliert P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> schon bei seinem Schmelzpunkt; bei weitem der Hauptanteil des Destillats besteht jetzt aus unverändertem Pentasulfid vom F. 276°, es wird nur wenig anders schmelzendes (255—280°) Sulfid gebildet. Dampfdichtebest. nach VICTOR MEYER im App. aus Jenaer Glas, mit HERÄUSSEM Platinofen erhitzt, zeigen, daß P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> unter allen Umständen bei der Dest., bezw. Sublimation zerfällt, wenig, wenn sie bei Atmosphärendruck, mehr, wenn sie in einem hohen Vakuum oder im CO<sub>2</sub>-Strom erfolgt. Die meist so segensreiche Vakuumdest. wirkt also hier recht ungünstig. — Das niedrig schmelzende



Sulfid von STOCK und THIEL dürfte ein durch Überhitzung der  $P_2S_5$ -Dämpfe entstandenes Gemisch gewesen sein. Es lassen sich auch künstliche Sulfidgemische herstellen, welche in ihrer Zus. dem  $P_2S_5$  nahekommen, in ihren Eigenschaften aber stark von ihm abweichen. — Die Methode der *Darst. von  $P_2S_5$*  durch Erhitzen einer  $CS_2$ -Lsg. von 2P und 5S bei Ggw. von etwas Jod, ergibt kein reines  $P_2S_5$ ; auch das KEKULÉsche Verf. (Schmelzen von rotem P + S; LIEBIGS Ann. 90. 309) gibt nur reines Sulfid, wenn man einen Überschuß von 10% S über 2P : 5S anwendet. Man erhitzt die Mischung im langsamen  $CO_2$ -Strom bis zum Eintreten der Rk. und setzt den Rest in kleinen Portionen ohne weitere Wärmezufuhr zu; die Reaktionswärme genügt, um die M. im Schmelzen zu erhalten. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit sd.  $CS_2$ . Das käufliche  $P_2S_5$  ist nicht einheitlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 558—64. 22/2. [1/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Alfred Stock und Franz Wrede, *Die Bildungswärme des Antimonwasserstoffs*. Nach BERTHELOT u. PETIT (Ann. Chim. et Phys. [6] 17. 77; C. 89. I. 532; II. 734 u. BERTHELOT, Thermochemie 1897. II. 75) beträgt die Bildungswärme des Antimonwasserstoffs —86,8 Cal. Die Vf. benutzten die Eigenschaft des Gases, daß es unter der Einw. eines elektrischen Funkens mit schwacher Explosion quantitativ in die Elemente zerfällt, um die Entstehungswärme desselben aus festem Sb + H zu erhalten. Sie maßen die bei der Explosion freiwerdende Wärmemenge und änderten ihr Vorzeichen. Die Explosion führten sie in einem im Original beschriebenen und abgebildeten App. aus und erhielten als Mittelwert 278,1 cal. für 1 g und 34,27 Cal. = 143,4 Joule für 1 g-Mol. (123,23 g) bei konstantem Volumen u. 33,98 Cal. = 142,2 Joule bei konstantem Druck. Der Fehler dürfte kleiner als 1% sein. Das um +52,8 Cal. abweichende Resultat von BERTHELOT und PETIT ist falsch. — Der von den Vf. gefundene Wert paßt nicht mehr in die Reihe der Bildungswärmen, welche bis jetzt für die H-Verbb. der Stickstoffgruppe angenommen wurde. Neubestst. für Arsen- u. Phosphorwasserstoff dürften wohl auch für diese veränderte Werte ergeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 540—43. 22/2. [30/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Hugo Erdmann, *Über das gelbe Arsen; Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn G. Linck*. (S. 708, vergl. auch STOCK, S. 794.) Die Ausstellungen LINCKE geben ein falsches Bild u. sind nicht berechtigt. Es ist vom Vf. u. seinen Mitarbeitern festgestellt, daß reguläres gelbes Arsen,  $As_4$  (D. 2,03; nichtleitend), sich zunächst in kristallisiertes graues Arsen, wohl  $As_8$  (D. 4,64; nichtleitend), dann in metallisches Arsen,  $As$  (D. 5,72; elektrisch leitend) unter starker Volumenkontraktion umwandelt. Die Genauigkeit der Resultate befriedigt auch den Vf. noch nicht, doch hält er für sicher, daß  $As_4$  ein ganz auffallend leichter Körper ist. Eine ausführlichere Mitteilung der Resultate soll später erfolgen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 521—23. 22/2. [12/2.] Berlin. Anorgan.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

E. Rengade, *Über die Lösungswärme der Alkalimetalle und über die Bildungswärme ihrer Oxyde*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 236; C. 1907. II. 1308). Die Best. der Lösungswärme der Alkalimetalle in W. wurde in einer modifizierten MAHLERSchen Bombe (Beschreibung s. u.) ausgeführt. Die Resultate waren bei konstantem Druck folgende: *Natrium* = 44,1, *Kalium* = 46,4, *Rubidium* = 47,45, *Caesium* = 48,45. Die Unterschiede zwischen diesen und den von BEKETOW u. JOANNIS erhaltenen Werten dürften auf die Verschiedenheit der angewandten Bestimmungsmethoden zurückzuführen sein. Diese neuen Bestst. machten eine erneute Berechnung der Bildungswärmen der Oxyde notwendig. Ferner er-



wies sich eine Wiederholung der Best. der Lösungswärme des Rubidium- u. Caesiumoxyds als erforderlich; die früher erhaltenen Werte waren das Mittel aus einer kleinen Anzahl von Best., die außerdem mit einer vor mehreren Wochen dargestellten Oxydprobe ausgeführt worden waren. Inzwischen hatte sich nämlich herausgestellt, daß das *Rubidiumoxyd*, wie das Natrium- u. Kaliumoxyd sich am Licht allmählich unter Abspaltung von freiem Metall zers., während das *Caesiumoxyd* unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Die endgültigen Lösungswärmen sind:  $\text{Na}_2\text{O} = 56,5$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 75,0$ ,  $\text{Rb}_2\text{O} = 80,0$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} = 83,2$ .

Aus diesen beiden Bestimmungsreihen ergeben sich die Oxydationswärmen:  $\text{Na}_2 + \text{O} = 100,7$ ,  $\text{K}_2 + \text{O} = 86,8$ ,  $\text{Rb}_2 + \text{O} = 83,5$ ,  $\text{Cs}_2 + \text{O} = 82,7$ . Das Cs nimmt also in Bezug auf seine thermischen Eigenschaften keine Sonderstellung unter den Alkalimetallen ein, wie dies früher auf Grund der BEKETOWschen Werte den Anschein hatte. Die zu den ersteren Bestst. verwendete *calorimetrische Bombe* war in folgender Weise abgeändert worden. An Stelle der üblichen Einrichtung zur elektrischen Entzündung besitzt der Deckel eine Stopfbüchse, durch die ein Stahlschaft hindurchgeht, der unten in eine zum Zerdrücken des das Alkalimetall enthaltenden, evakuierten Röhrchens dienende Scheibe endigt. Dieses Röhrchen wird durch einen dünnen Metalldraht auf dem Boden der Bombe auf einer kleinen Stahlscheibe, welche als Ambos dient, festgehalten. Die 220 ccm fassende Bombe ist bis auf einen evakuierten Raum von etwa 40 ccm mit W. gefüllt. Die Schwierigkeit, die innere Fl. in Bewegung zu bringen, ist wie folgt überwunden worden. Die Bombe ruht nicht auf dem Boden des Calorimeters, sondern ist mit Hilfe einer Schnur und eines Holzlineals, welches durch einen Pflock mit dem oberen Ende des Stahlschaftes verbunden ist, an einem Haken aufgehängt. Außerdem befindet sich im Innern der Bombe ein Glasstab in einer um 45° geneigten Lage. Man erteilt der Bombe mit Hilfe des Lineals eine rasche drehende Bewegung, abwechselnd nach links und rechts, wodurch die Fl. gegen die Wandungen der Bombe und den Glasstab geschleudert wird. Nachdem man das Thermometer abgelesen hat, hängt man die Bombe rasch ab, stellt sie auf den Boden des Calorimeters, zerdrückt durch Herunterschieben des Stahlschaftes das Röhrchen im Innern der Bombe, hängt diese wieder auf und setzt sie von neuem in Bewegung. Nach 4—6 Minuten ist das Temperaturmaximum erreicht. Mit 1 Fig. im Text. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 129—31. [20/1.\*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 188 bis 197. 20/2.)

DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über eine neue Anordnung an der calorimetrischen Bombe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 188—90. 20/2.; siehe vorst. Ref.) DÜSTERBEHN.

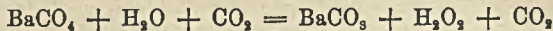
B. Wolfenstein u. E. Peltner, *Über Bariumpercarbonat (Bariumdioxydcarbonat)*. Trägt man feingepulvertes  $\text{BaO}_2$  in W., durch das ein starker Strom  $\text{CO}_2$  geht, ein, so findet nach DUPREY und BALARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 55. 736 und 738) Rk. statt, nach der Gleichung:



Bei der Wiederholung dieses Vers. fanden Vff., daß sich zunächst allerdings die entsprechende Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet, die Rk.-Einw. allmählich jedoch abnimmt u. zuletzt aufhört. Es bildet sich nämlich durch die überschüssige  $\text{CO}_2$  Bariumdicarbonat in der Lsg., dieses zerfällt weiter in  $\text{CO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$ , letzteres setzt sich auf das unzers.  $\text{BaO}_2$  ab u. hindert so den Zutritt weiterer Mengen  $\text{CO}_2$ ; filtriert man das  $\text{BaCO}_3$  ab und fügt von neuem  $\text{BaO}_2$  zu, so wiederholt sich derselbe Vorgang. — Hält man dagegen nicht die  $\text{CO}_2$  im Überschuß zum  $\text{BaO}_2$ , sondern umgekehrt dieses in so starkem Überschuß zur  $\text{CO}_2$ , daß das Reaktionsgemisch immer alkal.



reagiert, so wird die  $\text{CO}_2$  lebhaft absorbiert, eine Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  findet zunächst nicht statt, und es bildet sich nach der Gleichung:  $\text{BaO}_3 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_4$ , das Bariumdioxydcarbonat. Beim weiteren Einleiten von  $\text{CO}_2$  tritt eine Zers. des gebildeten Bariumpercarbonats nach der Gleichung:



ein, wobei sich als Zwischenprod. wahrscheinlich Bariumdioxyddicarbonat,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  bildet, das aber sofort weiter zerfällt.

Der Prozeß der *Wasserstoffsuperoxydbildung* durch Einw. von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{BaO}$ , verläuft also in zwei, zeitlich voneinander entfernten Phasen. Die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes beim Arbeiten nach der Anordnung von DUPREY und der Vff. ist aus der Tabelle u. den Kurven des Originals zu ersehen. Die Tabellen geben an, in welcher Zeiteinheit, nach Minuten ausgedrückt, sich eine bestimmte Konzentration der Lsg. an  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bezogen auf den Verbrauch von  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  pro 1 ccm der Lsg., hergestellt hat. Dasselbe Verhältnis läßt sich aus der Kurve ersehen; bezeichnet hier die Abszisse die Zahl der Minuten, die Ordinate die Konzentration der Lsg., so steigt die Kurve der DUPREY'schen Anordnung zuerst vertikal an, verläuft dann aber fast horizontal, während die Kurve der Anordnung der Vff. erst langsam horizontal geht, um dann plötzlich mit einem scharfen Knick vertikal aufzuschwellen.

#### Übersicht über den Verbleib des aktiven Sauerstoffs.

Nach DUPREY.		Nach Versuchsanordnung der Vff.	
Gehalt der Lsg. an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	21,3%	Gehalt der Lsg. an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	87,5%
„ des unzers. Restes an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	50,1 „	„ des unzers. Restes an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	3,6 „
Verlust an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	28,6 „	Verlust an $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	8,9 „

Zur Darst. von reinem Bariumdioxydcarbonat muß man vor allem den zur Rk. nötigen Wasserzusatz in genau bestimmten Mengen nehmen; man verfährt am besten, indem man Bariumdioxydhydrat von ca. 30%ig. Wassergehalt in einem außen mit Eis gekühlten Becherglas oder Stutzen unter Einhaltung der Temperatur zwischen 0—5° langsam mit  $\text{CO}_2$  sättigt; zur Analyse wurde das erhaltene Prod. mit A. und Ä. gewaschen, der Ä. im Vakuum abgesaugt oder die Substanz direkt nach der Darst. mit anhängender Feuchtigkeit zur Analyse verwogen; Darst. und Analyse mußte an einem Tage erfolgen. — *Bariumdioxydcarbonat*,  $\text{BaCO}_4$ , ist leicht gelblich gefärbt, zers. sich beim Erwärmen oder längeren Stehen an der Luft; durch k. W. findet keine schnelle Zers. statt, dagegen augenblicklich durch SS. unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; die Verb. ist also ein wahres überkohlen-saures Salz, nicht eine Krystallwasserstoffsuperoxydverb.; dafür spricht auch die Art der Darst., da es unwahrscheinlich wäre, daß das  $\text{BaO}_3$  erst  $\text{H}_2\text{O}_2$  abspalten sollte, um es dann wieder augenblicklich in wss. Lsg. zu binden; auch nehmen Lösungsmittel wie A. und Ä. nicht das  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem Bariumdioxydcarbonat heraus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 275—80. 8/2. 1908. [25/11.\* 1907.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. K. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Richard Wolfenstein u. Erich Peltner, *Zur Kenntnis überkohlen-saurer Salze*. Vff. haben vom *Natriumdioxyd*,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , u. *Natriumtrioxyd*,  $\text{Na}_2\text{O}_8$ , eine fortlaufende Reihe der zugehörigen Percarbonate dargestellt von der Zus.  $\text{Na}_2\text{CO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_5$ ,  $\text{NaHCO}_4$ . Die Verb.  $\text{Na}_2\text{CO}_4$  ist die der Soda entsprechende überkohlen-saure Verb. und läßt sich in das Anhydrid des zugehörigen Dicarbonats,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , überführen, das wohl dem von CONSTAM und v. HANSEN (vgl. Ztschr. f. Elektro-



chem. 3. 137 und 445; C. 96. II. 881) dargestellten  $K_2C_2O_6$  entspricht. Während diese überkohlen-sauren Na-Salze durch Einw. von  $CO_2$  auf Natriumdioxydhydrat gewonnen wurden, erhält man bei Anwendung von Natriumtrioxydhydrat,  $NaO \cdot OH$ , die Verbb.  $Na_2CO_6$  und  $NaHCO_4$ , und zwar letztere in zwei verschiedenen Modifikationen entsprechend zwei verschiedenen Natriumtrioxydhydraten, von denen das eine mit dreiwertigem Na und der Konstitution  $O : Na \cdot OH$ , *Natrylhydrat* genannt, früher von TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2297; C. 94. II. 725) durch Einw. von A. auf Natriumperoxyd nach der Gleichung:



das andere, nämlich  $NaO \cdot OH$ , von den Vff. aus Natriumäthylat und  $H_2O_2$  nach der Gleichung  $C_2H_5 \cdot ONa + HO \cdot OH = C_2H_5 \cdot OH + NaO \cdot OH$  erhalten wurde. Die nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln darstellbaren Salze charakterisieren sich als wahre überkohlen-saure Verbb., nicht etwa als kohlen-saure Salze mit Krystallwasserstoffsuperoxyd, sowohl durch ihre Bildungsweise, die genau der der kohlen-sauren Salze nachgebildet ist, als auch durch die Analyse und ihr Verhalten. (Vgl. auch den experimentellen Teil.)

Der Vers. von BACH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 29. 373; C. 97. II. 828), das Vorhandensein von *Überkohlen-säure* dadurch zu beweisen, daß man sie aus ihren Salzen durch Phosphorsäure in Freiheit setzt, in Ä. aufnimmt u. aus dieser Lsg. durch Fällen mit alkoh. Kali wieder in überkohlen-saures K überführt, erwies sich als unbrauchbar; es geht dabei nämlich nicht die *Überkohlen-säure* in den Ä., sondern nur  $H_2O_2$ , u.  $CO_2$ ; ersteres läßt sich in einer Probe des Ä.-Aus-zuges durch Titration mit  $KMnO_4$  direkt bestimmen, letztere durch Verdrängen mittels Luft aus dem Ä.-Aus-zug und Auffangen in einer Barythydrat-lsg. Die Barythydratvorlage nimmt keine auf  $KMnO_4$  reagierende Substanz auf, andererseits bleibt auch der verwandte Ätherextrakt in seinem Titerwert gegen  $KMnO_4$  unverändert; auch konnte durch Fällung des Ätherextraktes mit Natriumäthylat die B. von Natriumperhydrat,  $NaO \cdot OH$  (s. obige Gleichung), nachgewiesen werden. Daß bei dem BACHschen Vers. außer  $CO_2$  nur  $H_2O_2$  entsteht, wird noch dadurch bewiesen, daß der ursprüngliche Ätherextrakt schwach erwärmt und das hierbei entweichende Gas in der HEMPELschen Bürette auf seinen Gehalt an O geprüft wurde; es erwies sich aber nur als reine  $CO_2$ . Die von BACH behauptete Existenzfähigkeit der freien *Überkohlen-säure* kann also nicht aufrecht erhalten werden.

Die Nomenklatur der erhaltenen Verbb. ist so gewählt, daß die Höhe der Sauerstoffstufe, bezw. der Kohlen-säuremenge einfach durch ein Präfix angegeben wird, wodurch die Unterbringung sämtlicher noch möglichen überkohlen-sauren Salze leicht möglich ist.

Experimenteller Teil. *Natriumdioxydcarbonat*,  $Na_2CO_4$ . Da für die Darst. besonders der Wassergehalt des angewandten Hydrats sehr wesentlich ist, u. auch die Temperatur nicht über  $0^\circ$  steigen darf, ist folgendermaßen zu verfahren: In einem außen durch Eis u. Salz gekühlten Stutzen werden 38 g  $Na_2O_2$  (angewandt wurde 92%iges) durch vorsichtiges Zusammenreiben mit 50 g grobgekörntem Eis hydratisiert, dann unter Rühren langsam  $CO_2$  eingeleitet und in dem Maße, wie hierbei W. abgespalten und die Masse feucht wird, noch weitere 38 g  $Na_2O_2$  in Portionen zugefügt; der  $CO_2$ -Strom wird unterbrochen, sobald 44 g  $CO_2$  aufgenommen sind. Zur Analyse, die an dem Tag der Darst. stattfinden muß, wurde die Substanz mit A. und Ä. gewaschen, der Ä. im Vakuum abgesaugt, dann in einer Portion der aktive O durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$  bestimmt, eine zweite im Pt-Schiffchen in einem Bajonettrohr mit vorgelegtem  $CaCl_2$ -Rohr und Kaliapp. geglüht, wodurch das W. bestimmt u. etwa vorhandene sekundäre  $CO_2$  im Kaliapp.



gebunden wurde; aus dem Glührückstand wurde dann die primäre  $\text{CO}_2$  und das vorhandene Natriumoxyd wie gewöhnlich bestimmt. Der Gehalt an W. deutete auf ca.  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Vor der Trocknung im Exsiccator, bei der sehr leicht Zers. eintritt, wird das Prod. erst durch Waschen mit A. und Ä. von anhaftender Feuchtigkeit befreit; trotzdem ist es in einigen Monaten völlig zersetzt. Verss., es umzukrystallisieren, waren erfolglos.

*Natriumdioxyddicarbonat*,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , wird erhalten, wenn man entweder das vorher beschriebene Natriumdicarbonat mit  $\text{CO}_2$  weiter sättigt, oder besser, wenn man dem Natriumdioxydhydrat bis zur Gewichtskonstanz  $\text{CO}_2$  zuführt. Es gelang nicht,  $\text{CO}_2$  bis zur gewünschten Menge in die Substanz zu bringen, noch sie bis zur Vollwertigkeit mit peroxydischem O zu sättigen; einerseits nicht, weil die mit sekundärer  $\text{CO}_2$  schon gesättigten Anteile andere nicht völlig gesättigte einschließen, mehr W., das dies verhindern würde, sich aber in das Reaktionsprod. nicht mehr hineinbringen läßt, da dieses wieder O abspaltend auf das zu bildende Percarbonat wirkt, andererseits nicht, weil eben der peroxydische O in dem feuchten Zustand, in dem die Darst. geschehen muß, die Tendenz hat, sich wieder abzuspalten. Die Analysen zeigen, daß nicht die ursprünglich zu vermutende Verb.  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_4$ , sondern das Anhydrid  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  vorliegt; weiterhin ist nicht die entsprechende Menge W. vorhanden, um den gefundenen aktiven O als Krystallwasserstoffsuperoxyd annehmen zu dürfen; der geringe Wassergehalt, den die Substanz aufweist, rührt von Beimengungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bzw.  $\text{NaHCO}_3$ , her, Verbb., die teils Konstitutionswasser besitzen, teils starke Neigung zur Hydratbildung zeigen. Das getrocknete Natriumdioxyddicarbonat ist haltbarer als das Carbonat; eine Probe zeigte noch nach  $2\frac{1}{2}$  Jahren die Hälfte des ursprünglichen Titers.

*Natriumtrioxyddicarbonat*,  $\text{NaHCO}_4$  (aus Natriylhydrat, O:Na·OH). Die Darst. von Natriumtrioxydhydrat, Natriylhydrat genannt, geschah nach der Angabe von TAFEL (l. c.); doch wurde das  $\text{Na}_2\text{O}_3$  fein gepulvert und gesiebt, wodurch größere Teile, die leicht eine Entzündung des A. veranlassen, ausgeschaltet werden; trotzdem ist beim Arbeiten mit größeren Mengen Vorsicht erforderlich. Das wasserfreie Hydrat ist gegen  $\text{CO}_2$  vollkommen unempfindlich, andererseits veranlaßt eine Spur Feuchtigkeit Wärmetw. und dadurch momentane Zers. Es ist also nötig, eine geeignete Hydratisierung vorzunehmen. Das mit A. und Ä. gewaschene und getrocknete Natriylhydrat wird durch vorsichtiges Verreiben mit gekörntem Eis in ein Hydrat mit ca. 26—30% Wassergehalt übergeführt. Dies muß ebenso wie die Zuführung von gasförmiger, bzw. fester  $\text{CO}_2$  in einem außen mit Eis und Salz gekühlten Stutzen vorgenommen werden. Wird die obere Temperaturgrenze von  $0^\circ$  nicht scharf eingehalten, oder wird die  $\text{CO}_2$  zu schnell eingetragen, so tritt momentane Zers. ein; bisweilen reagierte das Natriylhydrat überhaupt nicht gegen  $\text{CO}_2$  und zersetzte sich dann momentan; auch tritt bei der Trocknung des Prod. sehr leicht Zers. ein. Das erst getrocknete Prod. dagegen ist relativ beständig; nach 20 Monaten verlor es nur ca. den dritten Teil seines Titers, und zwar geht die Abspaltung von O stets mit gleichzeitigem  $\text{CO}_2$ -Rückgang vor sich. Aus den Analysenzahlen (vgl. Original) geht hervor, daß in den erhaltenen Prodd. nebeneinander Carbonate und Dicarbonat des Natriumdioxyds und des Natriumtrioxyds vorhanden sind. Der Gehalt der Analysesubstanz an  $\text{NaHCO}_4$  dürfte, auf wasserfreie Substanz berechnet, zwischen 69,4 und 83,1% liegen.

*Natriumtrioxyddicarbonat*,  $\text{NaHCO}_4$  (aus Natriumtrioxydhydrat, Na·OOH). Das von Vf. dargestellte *Natriumtrioxydhydrat* (s. o.) zeigte die Neigung, noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zur Höhe von  $\frac{1}{2}$  Mol. auf 1 Mol. der Verb. anzulagern. Dies wird verhindert, indem man eine Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf eine Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\text{H}_2\text{O}_2$  einwirken läßt; unter diesen Verhältnissen bleibt das  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Natriumalkoholat im A. gel. zurück und verhindert so die Anlagerung von Krystall-



wasserstoffsperoxyd an das gebildete Natriumtrioxydhydrat. Daß der im  $\text{NaO}\cdot\text{OH}$  enthaltene peroxydische O nicht in Form von Krystallwasserstoffsperoxyd vorliegt, geht daraus hervor, daß er nach Behandlung mit  $\text{CO}_2$  und Auswaschen mit A. in der Verb. bleibt, während er sich sonst, wie aus einem mit dem krystallwasserstoff-speroxydhaltigen Prod. angestellten Vers. hervorgeht, so entfernen ließe; auch zeigt die Analyse, daß der Wassergehalt, mit dem das Natriumtrioxydhydrat krystallisiert, geringer ist, als einem Mol. W. entspricht. — Gegen  $\text{CO}_2$  verhält sich dieses Natriumtrioxydhydrat anders als das TAFELSche Natrylhydrat. Die Darst. des Dicarbonats geschah in derselben Weise, ist aber leichter als beim Natrylhydrat. Die Zeress. blieben hier ganz aus; ebenso war auch das erhaltene Prod. nicht so empfindlich. Die Analyse des mit A. und Ä. gewaschenen Präparates zeigt, daß ihm wie allen diesen Dicarbonaten eine gewisse Menge sekundärer  $\text{CO}_2$  fehlt. Längere Zeit getrocknet, verliert es sein Krystallwasser; der Gehalt an H ist dann auch wieder im Verhältnis zum peroxydischen O zu gering, als daß er die Annahme einer Krystallwasserstoffsperoxydverb. zuließe. Es liegt also auch hier ein wahres überkohlenaures Salz vor. Der beim längeren Aufbewahren der Substanz eingetretene Verlust an sekundärer  $\text{CO}_2$  und an O war in einem Fall direkt molekular, immer aber war der Fortgang des einen mit dem des anderen verknüpft; beide müssen also atomar verbunden sein. — Das hier vorliegende Dicarbonat unterscheidet sich von dem aus dem TAFELSchen Natrylhydrat erhaltenen in dem Verhalten gegen Wärme; es gibt zwar z. B. bei kürzerem Erwärmen auf dem Wasserbade einen beträchtlichen Teil von W.,  $\text{CO}_2$  und aktivem O ab, der Rückstand aber besitzt immer noch einen den Verhältnissen entsprechenden hohen Titer.

*Natriumtrioxydcarbonat*,  $\text{Na}_2\text{CO}_5$ . Das bei der B. des eben beschriebenen Dicarbonats entstehende Zwischenprod., das Natriumtrioxydcarbonat, erhält man, wenn man frisch hergestelltes Natriumtrioxydhydrat (18,75 g) mit W. (5,2 g) hydratisiert und mit der berechneten Menge  $\text{CO}_2$  (6,8 g) vorsichtig versetzt; zuerst wird die M. dann vorübergehend sehr feucht und bakt zusammen, nach Aufnahme von ca.  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge  $\text{CO}_2$  aber ist sie wieder staubig trocken; zur Analyse wird das Prod. mit A. und Ä. gewaschen und dieser im Vakuum vertrieben. Die Haltbarkeit dieses Salzes ist wiederum viel geringer wie die des entsprechenden Dicarbonats, was sich auch beim Trocknen und beim längeren Aufbewahren zeigte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 280—97. 8/2. 1908. [24/11.\* 1907.] Berlin. Organ. Lab. der K. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

G. Urbain u. G. Jantsch, *Über einige Verbindungen des Terbiums und Dysprosiums*. Wird Terbiumoxalat oder Terbiumhydroxyd im Muffelofen geglüht, so entsteht *Terbiumperoxyd*,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ; bei Weißglut verliert dieses Peroxyd O, ohne denselben beim Erkalten völlig wieder aufzunehmen. Terbium kann also als Peroxyd bestimmt werden, wenn zu starkes Glühen vermieden wird. — *Terbiumnitrat*,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  in h.  $\text{HNO}_3$ , Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus  $\text{HNO}_3 + \frac{1}{8}$  Vol. W.; farblose, monokline Nadeln, l. in A., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral, schm. in seinem Krystallwasser bei  $89,3^\circ$ . — *Terbiumsulfat*,  $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222), entsteht auch beim Fällen einer wss. Lsg. durch A. in Form eines aus dünnen Blättchen bestehenden Krystallpulvers, unl. in A., swl. in W. — *Terbiumchlorid*,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen des Peroxyds in h.  $\text{HCl}$ , farblose, durchscheinende, prismatische, außerordentlich hygroskopische Krystalle, l. in A., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral.

Das Dysprosium bildet kein Peroxyd; das *Dysprosiumoxyd*,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , verändert sein Gewicht weder in einer oxydierenden, noch in einer reduzierenden Atmosphäre. Die Dysprosiumsalsze sind blaß gelbgrün gefärbt. — *Dysprosiumnitrat*,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot$



$5\text{H}_2\text{O}$ , gewonnen wie das Terbiumnitrat, gleicht in allem dem korrespondierenden Wismutnitrat, verwittert rasch an trockener Luft, l. in A., ll. in W., weniger leicht in  $\text{HNO}_3$ -haltigem W., reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral, schm. in seinem Krystallwasser bei  $88,6^\circ$ . — *Dysprosiumsulfat*,  $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 598; C. 1907. I. 10); gleicht dem Terbiumsulfat. — *Dysprosiumchlorid*,  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , gleicht dem Terbiumchlorid, ist aber weniger hygroskopisch als dieses. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 127—29. [20/1.\*])

DÜSTERBEHN.

N. Parravano und A. Pasta, *Über Chromate*. Die Vf. machen darauf aufmerksam, daß die von BRIGGS (S. 335) beschriebenen Pyridinverb. bereits früher von ihnen in einer ausführlichen Arbeit (Gaz. chim. ital. 37. II. 252; C. 1907. II. 1922) veröffentlicht worden seien. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 240. 15/2. [16/1.] Roma. Inst. chimico d. R. Univ.)

MEUSSER.

Henry Russell Ellis und William Henry Collier, *Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und Kupfersulfat in Lösung*. In Ggw. von Ferrosulfat bleibt die Blaufärbung einer Kupfersulfatlsg. bei Zusatz von Ammoniak aus; das Eisen wird als ein Gemisch von Ferro- u. Ferrihydroxyd gefällt, während das Kupfer zum größten Teil als Cuprosalz gel. bleibt. Beim Arbeiten mit überschüssigem Cu-Salz wird das Eisen vollständig oxydiert. In neutraler Lsg. reagieren Kupfersulfat u. Ferrosulfat erst beim Kochen, indem das durch Hydrolyse gebildete  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  durch  $\text{CuSO}_4$  langsam oxydiert wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 264. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

Arthur Rosenheim und Heinrich Loebel, *Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans*. Die Vf. haben versucht, das Urantrichlorid nach den Angaben PELIGOTS darzustellen (LIEBIGS Ann. 43. 266). Es zeigte sich die Notwendigkeit, das Urantetrachlorid im Verbrennungsrohr mit ganz reinem  $\text{H}_2$  zu behandeln, wenn der Vers. Erfolg haben soll. Das  $\text{UCl}_4$  bestand aus dunkelroten, hygroskopischen Nadeln, gab mit W. die bekannte und mit konz.  $\text{HCl}$  die noch haltbarere purpurotrote Lsg. Die elektrolytische Reduktion in wss. Lsg. führte nicht, dagegen die in stark salzsaurer zum Trichlorid. Als Reduktionsgefäß diente eine Glasflasche mit flachem Boden, einer zentralen größeren Öffnung für eine Tonzelle u. drei kleineren, je eine für Gaszu- und Abführung, und eine für den kathodischen Platindraht, der in Quecksilber tauchte, das die eigentliche Kathode bildete. Anode war ein Kohlenstab in der Tonzelle. Der App. wurde mit einer ca.  $15\%$ ig. Lsg. von  $\text{UO}_2$  in  $\text{HCl}$  (D. 1,12) gefüllt. Elektrolysiert wurde mit 1,5—2 Amp. zu Anfang, nachher unter Kühlung mit 0,75—1 Amp. Die Reduktion wurde fortgesetzt, bis eine Probe des Elektrolyten bei Zusatz von  $\text{HCl}$  purpurrot wurde, was nach 2—3 Stdn. der Fall war. Die Lsgg. oxydieren sich sehr leicht an der Luft und werden dann sehr schwer reduziert, weil, wie sich herausgestellt hat, vorhandene Quecksilberionen negativ katalytisch wirken. Aus der Trichloridlsg. fällt  $\text{NH}_3$  ein braunes Hydroxyd, das sich bald grün färbte. Nur durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelang die Umsetzung des Chlorids in Sulfat. Man bringt die gekühlten Lsgg. zusammen und erhält sofort einen aus in der Durchsicht roten Kryställchen bestehenden Nd., der sich unter der Lauge einige Stdn. unverändert hält, sich aber unter anderen Fl. sofort oxydiert. Nach Analysen hätte er die Zus.:  $\text{U}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}$ . In W. geht das Salz unter  $\text{H}_2$ -Entw. in den vierwertigen Zustand. Beim Kochen der grünen Lsg. schied sich ein amorphes, basisches Sulfat ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 234—39. Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Lab.)

MEUSSER.

H. Gaudechon, *Dissoziation der Dimercuriammonium- und Ammoniumdoppel-*



*chloride durch Wasser.* Die Verb.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  verhalten sich in Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temperatur wie wirkliche Doppelsalze. Hierdurch wird die von RAMMELSBURG u. PESCI in bezug auf ihre Konstitution aufgestellte Hypothese bestätigt, mit der Einschränkung jedoch, daß das thermochemische Verhalten der Verb.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  insbesondere darauf hindeutet, daß die Vereinigung der beiden Gruppen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_2\text{Cl}$  mit einer größeren Energie erfolgt, als man gewöhnlich bei der B. von Doppelsalzen beobachtet. Der letztere Umstand läßt also auf die Ggw. von komplexen Radikalen im Mol. dieser Verb. schließen. Die Zers. der Verb.  $\text{NH}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  wird übrigens durch eine sehr geringe Konzentration der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. begrenzt. — In Ggw. von sd. W. neigt das Radikal  $\text{NH}_2$  zur Abspaltung unter B. der Ausgangsprodd.  $\text{NH}_3\cdot\text{HgCl}$ , u.  $\text{HgO}$ . Diese Zers. ist vom Vf. auch bei der MILLONschen Base beobachtet worden, was die Unbeständigkeit des hypothetischen Radikals  $\text{NH}_2$  unter diesen Bedingungen als eine allgemeine erscheinen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 177—80. [27/1.\*]) DÜSTERBEHN.

Edward Divers, *Mercuriohyponitrit.* Polemik gegen RAY (Journ. Chem. Soc. London 91. 1404; C. 1907. II. 1223). (Proceedings Chem. Soc. 23. 264—65. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Edward Divers, *Die Zersetzung des Mercurio- und des Silberhyponitrits durch Hitze.* Vf. hält die Deutung der Rkk., welche nach RAY und GANGULI (Journ. Chem. Soc. London 91. 1399; C. 1907. II. 1223) bei der Zers. des Mercurio- und Silberhyponitrits durch Hitze eintreten sollen, für falsch und nimmt seinerseits an, daß folgende Gleichungen aufgestellt werden müssen:  $(\text{HgON})_2 = 2\text{Hg} + 2\text{NO}$ ;  $(\text{HgON})_2 = \text{Hg} + \text{HgO} + \text{N}_2\text{O}$ ;  $3\text{Hg}(\text{ON})_2 = 4\text{Hg} + (\text{HgNO})_2 + 2\text{N}_2$ ; für das Ag-Salz tritt insofern eine Abweichung ein, als durch die Unbeständigkeit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  die zweite Gleichung zur B. freien Sauerstoffs führt:  $(\text{AgON})_2 = 2\text{Ag} + \text{O} + \text{N}_2\text{O}$ , der mit dem NO aus der ersten Gleichung  $\text{N}_2\text{O}_3$  bildet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 265—69. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Edward Divers, *Kupfernitrit.* Was RAY (Journ. Chem. Soc. London 91. 1405; C. 1907. II. 1225) für eine Autoxydation des Kupfernitrits hält, ist, da das Salz hydrolysiert ist, nichts anderes als die Oxydation der salpetrigen S. durch Luft-sauerstoff. (Proceedings Chem. Soc. 23. 269. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Otto Ruff, *Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts.* Gemeinschaftlich bearbeitet mit Max Knoch und Julian Zedner. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1217; C. 1907. II. 963.) Die Vff. studierten die Wirkung was. Flußsäure auf die sogenannte Wismutsäure und das Kaliumwismutat. Indem sie die Löslichkeit des Wismuttrifluorids in Flußsäure untersuchten u. andererseits Lsgg. der Wismutsäure in HF analysierten, konnten sie das gel. Fluorid als ein solches des fünfwertigen Bi charakterisieren und auf dem von WEINLAND und LAUENSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 46; C. 99. I. 823) eingeschlagenen Wege weiterkommen. Die sehr unbeständige farblose Lsg. des letzteren hinterließ beim Eindampfen ein dunkelbraunes Oxydtrifluoridgemisch, setzte man 1 Mol. KF auf 1 At. Bi hinzu, so erhielt man zuletzt ein blasig-festes, gelbes Oxyfluorid der Zus.  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{F}_7\cdot 3\text{KF}$  von äußerlich einheitlichem Aussehen, setzt man 3 Mol. KF hinzu, so ergab sich eine bis zum Schluß des Eindampfens farblos bleibende Lsg., aus der sich im Eisschranke farblose Krystalle der Zus.  $\text{BiOF}_5\cdot 3\text{KF}$  ausschieden, die sich an feuchter Luft sofort gelb färbten und wie das Oxyfluorid zu fast explosionsartiger Zers. neigten



Da das letztere auch aus sehr stark flußsaurer Lsg. erhalten wird, so ist anzunehmen, daß auch das in HF-S. befindliche Bi in der Lsg. nur zum kleinsten Teile als Pentafluorid enthalten ist. Durch diese Beobachtungen war erwiesen, daß die Schlußfolgerungen HUTCHINS und LENEHRS, betreffend die Nichtexistenz von Wismuthalogenverbb. mit mehr als dreiwertigem Bi, nicht haltbar sind (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 31; C. 1907. I. 938). Diesen Erfolg versuchten die Vf. auch zur Aufklärung der Natur der Ausgangsmaterialien zu verwerten und fanden, daß die Lsgg. des Oxyfluorids durch Verdünnen mit W., durch Ausfällen mit sauren oder alkal. Lsgg. gelbe bis rotbraune Ndd. geben, die, alkalifrei, sehr zers. sind, aber bei vorsichtigem Arbeiten bis zu 90% fünfwertiges Bi enthalten. Es ergab sich ferner, daß die Ndd. ein amphoterer, hydratisches Bi-Pentoxyd enthalten, dessen gelbe Alkaliverb., wie dessen saure Lsg. durch W. hydrolytisch gespalten werden. Die Vf. sind der Ansicht, daß auch die auf andere Weise erhältlichen Prodd. (vgl. GÜTBIER, Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 162. 298; 49. 432; 50. 210; C. 1906. I. 532. 904; II. 306. 1172) Verb. des Pentoxyds sind.

Experimentelles. Als Ausgangsmaterial verwendeten die Vf. „Kaliumbismutat“, das aus frischgefälltem Wismuthydroxyd mittels  $\text{Cl}_2$  in Ggw. von KOH-Lsg. (D. 1,4) bei Siedehitze hergestellt wurde. Sollte die Rohwismutpentoxydpaste möglichst alkalifrei sein, so wurde sie mit W. und 15%ig.  $\text{HNO}_3$  bei 0° behandelt, zum Lösen diente 60%ig. Flußsäure, die auf 0° abgekühlt wurde. Die Lsg. erfolgte langsam, und es hinterblieb diejenige Menge  $\text{BiF}_3$  ungelöst, die dem Gehalt der Pasten an dreiwertigem Bi entsprach. Die Lsgg. der Oxydpasten enthalten das Bi in fast ausschließlich fünfwertigem Zustand. Sie werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Abscheidung von  $\text{BiF}_3$  zers. Die Lsgg. sind farblos und sehr leicht zers. schon durch den Einfluß der zur Aufbewahrung dienenden Platingefäße, mit HCl entwickeln sie sofort  $\text{Cl}_2$ , Mangansalze werden zu Übermangansäure oxydiert. Das fünfwertige Bi hat ein höheres Oxydationspotential als die Übermangansäure, ein niedrigeres als  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Überchromsäure. Der amphotere Charakter des in der Lsg. bestehenden Fluorids zeigt sich an dessen Verhalten gegen W. u. Natronlauge. Beim Eindampfen bei ca. 6–10 mm blieb  $\text{BiF}_3$ , mit Oxyden vermischt, zurück. Über den Rückstand beim Verdampfen mit 1 und 3 Mol. KF sind oben schon Andeutungen gemacht. Das Wismutoxytrifluorid-Kaliumfluorid,  $\text{BiOF}_3 \cdot \text{KF}$ , färbt sich an feuchter Luft rasch gelb. Ein analoges Natriumsalz krystallisiert schlechter. *Wismutpentoxyd* entsteht in, nach den bisherigen Verss., reinsten Form aus Kaliumbismutat durch nicht allzu langes Auswaschen mit eiskalter, 15%ig.  $\text{HNO}_3$  und reinem W. bis zu neutraler Rk. Es ergab dann einen Gehalt von 93,2% Bi, nach dem Trocknen war der Gehalt auf 50,5% gesunken. Das feuchte Präparat löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rauchender  $\text{HNO}_3$  schon bei 0°, u. zwar in ersterer unter gleichzeitiger Entw. von  $\text{O}_2$ , in letzterer ohne diese. Im Verhalten und Aussehen gleicht das Prod. dem Bleioxyd. — *Natriumwismutat*. 30 g alkalihaltige Rohpaste werden durch k., 15%ig.  $\text{HNO}_3$  und wiederholtes Dekantieren mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  von KOH befreit. Das so dargestellte Pentoxyd wird mit 25 ccm k., 60%ig. HF erwärmt, bis es weiß geworden ist. Die Lsg. wird dann schnell auf 0° abgekühlt u. in k., reine, 1%ig. Natronlauge eingetragen, durch einen GOOCHSchen Tiegel filtriert, der Nd. mit W. gewaschen, auf Ton von der Mutterlauge befreit. Das Bismutat, das übrigens auch als Kaliumssalz erhältlich ist, enthält bis 98% Bi im fünfwertigen Zustande. Die Rückverwandlung von Wismutpentoxyd in Bismutat ist erwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 220–34. 15/2. 1908. [26/12. 1907.] Danzig. Anorg. und elektroch. Lab. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Lothar Wöhler u. W. Witzmann, *Feste Lösungen bei der Dissoziation von Iridiumoxyden*. Iridiumdioxyd,  $\text{IrO}_2$ , wurde im Quarzrohr mittels eines elektrischen



Widerstandsofens erhitzt, und der sich einstellende Sauerstoffdissoziationsdruck vom Manometer abgelesen. Es ergab sich, daß dieser nicht lediglich von der Temperatur abhängig war, sondern bei konstanter Temperatur um so kleiner wurde, je mehr Sauerstoff dem Präparate bereits entzogen war. So betrug er z. B. bei Beginn des Versuches bei 1040° 330 mm Hg, nach längerem Evakuieren nur noch 272,5 mm. Daraus folgt, daß das durch Sauerstoffabspaltung entstehende Reduktionsprod. eine feste Lsg. variabler Zusammensetzung mit dem Iridiumdioxyd bildet. Schließlich wird jedoch ein unveränderlicher Druck erzielt, nämlich dann, wenn die Mischbarkeit im festen Zustande eine Grenze erreicht, u. zwei gegenseitig gesättigte Lsgg. von Iridium in Dioxyd und Dioxyd in Iridium vorliegen. Daß die Spaltung des Dioxys tatsächlich bis zum Metall fortschreitet u. nicht beim Sesquioxyd,  $\text{Ir}_2\text{O}_7$ , oder Oxydul,  $\text{IrO}$ , Halt macht, wurde durch zahlreiche Analysen bewiesen. Diese Verb. müssen daher, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, einen höheren Sauerstoffdissoziationsdruck besitzen als das Dioxyd.

Die exakte Berechnung der Dissoziationswärme aus der Druckkurve nach der VAN'T HOFFSchen Gleichung ist nicht möglich, weil die bei den verschiedenen Temperaturen mit dem Gase im Gleichgewicht stehenden festen Phase (die festen Lsgg.) nicht identisch sind. Doch läßt sich näherungsweise die Bildungswärme des  $\text{IrO}_2$  zu etwa 50000 cal. angeben.

Die Oxydation des metallischen Iridiums gelingt am besten bei etwa 1070°, doch auch dann nicht vollständig, weil sich ein Teil des Iridiums verflüchtigt. Da diese Zerstäubung in Sauerstoff rascher vor sich geht als bei Abwesenheit dieses Gases, so kann geschlossen werden, daß sich nicht das Metall, sondern ein Oxyd verflüchtigt. Dieses Oxyd ist jedoch keines der bekannten Oxyde, sondern offenbar eine endotherme Verb., weil seine B. durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 97—107. 28/2. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

## Organische Chemie.

Percy May, *Der Ursprung der Farbe in organischen Verbindungen*. Es werden die bekannten Theorien besprochen, welche sich damit beschäftigen, die Färbung organischer Verb. zu erklären. (Chem. News 96. 283—85. 13/12. 295—96. 20/12. 1907.) HENLE.

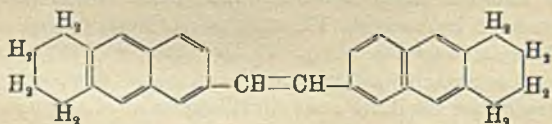
Milorad Z. Jowitschitsch, *Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten von Äthylen und Acetylen*. (Vgl. LOSANITSCH, S. 328.) Bei der Analyse der aus Äthylen und aus Acetylen durch dunkle elektrische Entladung gewonnenen Kondensationsprodukte beobachtete Vf. stets einen Verlust; bei dem kondensierten Äthylen 6—7, beim Acetylen 22%. — Die Angabe BERTHELOTS, daß diese Kondensationsprodd. begierig O aufnehmen, kann nicht zur Erklärung dienen, da kondensiertes Äthylen an der Luft zwar dickflüssiger wird, dabei aber von seinem C-Gehalte kaum etwas verliert; das Prod. aus Acetylen ändert sich selbst bei wochenlangem Stehen äußerlich gar nicht. Abgesehen von einem etwaigen analytischen Fehler zieht Vf. zur Erklärung die Transformation von Elementen heran. Für die letztere Ansicht scheint ihm die Tatsache zu sprechen, daß beide Kondensationsprodd., besonders das des Acetylen, stark radioaktive Eigenschaften besitzen. Danach wären diese Substanzen Verb. mit noch einem bekannten oder unbekanntem Element, zu dessen B. die Einw. dunkler elektrischer Entladung den Anlaß gegeben hat. (Monatshefte f. Chemie 29. 1—4. 31/1. 1908. [10/10. 1907.] Belgrad. Lab. d. Bergh.-Akad.) JOST.



Milorad Z. Jowitschitsch, *Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung.* (Vgl. LOSANITSCH, JOWITSCHITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 135; C. 97. I. 354.) Für die vorliegenden Verss. bediente sich Vf. eines stärkeren Stromes als früher, über 3 Amp. bei ca. 100 Volt. Ein solcher Strom erzeugt im *Synthetisator* (früher *Elektrisorator* genannt) innerhalb 60 Stdn. aus Äthylen, das nach Maßgabe des Verbrauches aus einem Gasometer zugeleitet wird, 3,6 g des früher beschriebenen, dickfl., gelbröthlichen Prod., welches über 200° siedet. — Von dem festen *Kondensationsprod. des Acetylens* entstehen in 30 Stdn. gegen 4 g. Da diese, beim Erhitzen stark verpuffende Substanz so gut wie unl. ist, läßt sich die Molekulargröße nicht ermitteln. Die Best. des Mol.-Gew. des in A. und Ä. II. *kondensierten Äthylens* ergab mittels der Siedepunkterhöhung 419,7 (SIEGFRIED). Da bei der Rk. keine Polymerisation stattfindet, ist die Formel  $C_{30}H_{60}$  (Mol.-Gew. 420) ausgeschlossen. Durch Elementaranalysen zu entscheiden, welche einfachste Formel dem Prod. zukommt, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten (vgl. das vorhergehende Ref.). Auf Grund der gefundenen Werte für H kommt als wahrscheinlichste Formel  $C_{30}H_{54}$  in Betracht.

Mit Br in Ä. bleibt eine braune, zähe M. zurück, die sich in w. A. nicht löst, sondern nur schmilzt und beim Erkalten asphaltähnlich wird. Da dieser Körper kein Br enthält, sondern wahrscheinlich ein Oxydationsprod. ist, so darf man auf eine cyclische Bindung der C-Atome im Molekül schließen; dafür spricht auch, daß mit  $HNO_3$  unter sofortiger Braunfärbung ein ähnliches Prod. wie mit Br entsteht. Beim Erwärmen mit  $HNO_3$  auf 50—60° erfolgt stürmische Rk., und man erhält beim Zusatz von W. eine gelbe, fast unl. Substanz, die beim Trocknen hart und rötlich wird. In h. A. löst sich nur ein Teil, dessen Zus. annähernd der Formel  $C_7H_{11}O_2N$  entspricht; während die Analyse des in h. A. unl. Teiles auf die Formel  $C_6H_9O_2N$  hinweist. Die beiden Körper unterscheiden sich nur um eine  $CH_2$ -Gruppe, sind somit homologe Verbb.

Für das kondensierte Acetylen hat auf Grund der Analyse die Formel  $C_{30}H_{38}$  die größte Wahrscheinlichkeit. Gegen Br ist das hornartige Kondensationsprod. äußerst widerstandsfähig; pulvert man jedoch die Substanz vorher, so tritt momentan erhebliche Wärmeentw. ein. Unter Addition von 2 Atomen Br erhält man die Verb.  $C_{30}H_{34}Br_2$ . Beim Erhitzen der Suspension des Kondensationsprod. in wenig A. oder Ä. mit Br im Wasserbade hinterbleibt schließlich eine Verb., deren Br-Gehalt so ziemlich 3 Br-Atomen entspricht. Während der Rk. tritt HBr auf. — Wird im Rohre mit einem Br-Überschuß 2 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht, gleichfalls unter Abspaltung von HBr, die Verb.  $C_{30}H_{34}Br_4$ . Das Di- u. Tribromderivat, im Rohr mit Br behandelt, liefern das Tetraderivat. Die Bromkörper ähneln der Muttersubstanz, verpuffen jedoch beim Erhitzen nicht. — Das Verhalten



des Kondensationsprod. gegen Br könnte für die nebenstehende Formel sprechen. — Entgegen der Behauptung von

THENARD wird der Körper, gepulvert, schon von konz.  $HNO_3$  in der Wärme angegriffen; mit rauchender  $HNO_3$  ist die Einw. bisweilen so stürmisch, daß das Rohr glühend wird. Die von abgeschiedener Kohle abfiltrirte Fl. hinterläßt beim Eindampfen einen sehr zerfließlichen, braunen, in W. sl., N-haltigen Körper. — Erwärmt man gepulvertes Kondensationsprod. mit konz.  $HNO_3$  auf 80—90°, so tritt unter NO-Entw. klare Lsg. ein. Durch W. entsteht ein geringer, gelber Nd.; das Filtrat liefert beim Eindampfen einen gelben Körper, der in A. und W. sl. ist, und für den sich eine Formel  $C_{23}H_{18}O_{30}N_3$  berechnet. — Wie bei dem kondensierten Acetylen selbst,



wurde auch bei dessen Br-Derivaten in der Analyse ein Manko von C beobachtet. (Monatshefte f. Chemie 29. 5—14. 31/1. 1908. [10/10. 1907.] Belgrad. Lab. d. Bergbau-Akad.)

E. Orlow, *Über die Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd und die Darstellung von Formalin.* (II. und III. Forts. von S. 114.) In der ersten Abhandlung wurden die Resultate der Umwandlung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{CH}_2\text{O}$  unter Verwendung von Kupferspänen, in Schamottestückchen fein verteiltem Kupfer, mit Vanadinoxyden getränktem Asbest als Kontaktsubstanz mitgeteilt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit weiteren katalytisch wirkenden Substanzen. 1. Koks mit fein verteiltem Kupfer in seinen Poren. Die Versuchstemperatur betrug  $380\text{--}420^\circ$ . Die Menge des  $\text{CH}_3\text{OH}$ , der in  $\text{CH}_2\text{O}$ , CO und  $\text{CO}_2$  übergeht, beträgt  $55,68\%$  ( $K_1$ ); in  $\text{CH}_2\text{O}$  verwandeln sich  $39,78\%$  ( $K_2$ ), in CO und  $\text{CO}_2$   $15,9\%$  ( $K_3$ ). Übrigens variiert die Ausbeute, je nach den Versuchsbedingungen, ziemlich stark. Ohne Einw. von Luft ist die Wrkg. dieses Katalysators gering. — 2. Asbest, mit frisch reduziertem Cu durchsetzt, ist ein energischer Katalysator; er wirkt besonders beschleunigend auf das zweite Stadium der Rk.:  $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ . Die Ausbeute an Formalin ist gering, und deshalb kann diese Kontaktsubstanz zur Darst. von  $\text{CH}_2\text{O}$  nicht dienen. — 3. Asbest mit Cerisulfat und Thoriumoxyd wirkt ähnlich wie der vorige Katalysator. — 4. Molekulares Platin, in Asbest verteilt, ist ein so starker Katalysator, daß man nur bei  $95\text{--}98^\circ$  arbeiten kann; dabei wirkt er auch hauptsächlich auf die B. von  $\text{CO}_2$  und CO und kann zur Formalindarst. keine Verwendung finden. — 5. Metallisches Platin, in einer Glasröhre auf  $330\text{--}400^\circ$  erhitzt, wirkt gut.  $K_2 = 41\%$ . Unter den Gasen befinden sich größere Mengen von Wasserstoff. — Bei diesen Verss. mit Platin, sowie bei der Mehrzahl der vorhergehenden, verwandte der Vf. zum Vorwärmen des Gemisches von Alkoholdämpfen und Luft eine durch einen Bunsenbrenner geheizte Kupferschlange. Die katalytische Wrkg. dieser Vorrichtung wird eingehend studiert.

Der Prozeß der Oxydation des  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist in seiner Gesamtheit ein exothermer. Es können also Bedingungen existieren, unter denen er von selbst verlaufen müßte, nachdem er durch Erwärmen eingeleitet wäre. Es gelang, diese Bedingungen aufzufinden.  $89,6\text{--}89\text{--}25\%$ ig. Methylalkohol wird auf  $53,5\text{--}55^\circ$  erhitzt; durch ihn leitet man Luft mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l pro Sek. Die Temperatur des Gasgemenges beträgt  $42\text{--}43^\circ$  und der Prozentgehalt des abdestillierenden  $\text{CH}_3\text{OH}$   $100\text{--}95,5\%$ . Um diesen beizubehalten, können nur  $23,4\%$  des gesamten A. abdestilliert werden. Die Länge der in einer schwerschmelzenden Glasröhre befindlichen Kontaktsubstanz aus reduziertem Kupfernetz muß  $15\text{--}10$  cm betragen. Die Röhre liegt in einem besonderen Mantel aus Eisen und Asbest und wird zur Einleitung des Prozesses auf etwa  $300^\circ$  erhitzt; während der ganzen Dauer des Prozesses erfolgt dann Selbsterhitzung der Kontaktsubstanz. Die Menge des in  $\text{CH}_2\text{O}$  übergeführten  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $K_2$ ) beträgt  $48,45\text{--}49,25\%$ . Die entwickelnden Gase enthalten außer  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und etwas CO immer bis zu  $20\%$   $\text{H}_2$ ; ihre Menge verhält sich zur Menge der eingeführten Luft, bei normalem Reaktionsgang, wie 1,133 (1,166) : 1. Das Gasgemisch enthält kein Methan, auch keine KW-stoffe, brennt mit nichtleuchtender Flamme u. kann, in einem Behälter gesammelt, als Heizmaterial zur Einleitung der Rk. dienen. — Beträgt die Länge der Kontaktschicht bis zu 20 cm, so sinkt die Ausbeute an  $\text{CH}_2\text{O}$  auf  $K = 39,7\%$ . Der im Luftstrom abdestillierte  $\text{CH}_3\text{OH}$  darf nicht weniger als  $98\%$ ig sein, wenn noch Selbsterhitzung der Kontaktschicht erfolgen soll.

Eine Reihe ähnlicher Verss. wurde mit Platin als Kontaktsubstanz vorgenommen (ohne vorhergehendes Erhitzen des Luft-Alkoholgemenges in der Kupferschlange). Die Resultate waren unbefriedigend. Besser arbeitet ein Kontakt-





gemenge aus Kupfer- und Platinnetz. Hierbei, sowie auch bei der später zu besprechenden Benutzung von Eisenspänen als Katalysator, entsteht neben  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  ein neues Gas von eigenartigem Geruch, das in W. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. ist, auf Jodkaliumlag. und alkal. Kaliumquecksilberjodid nicht einwirkt u. mit dem  $\text{H}_2$  zusammen von Palladiumschwamm und Palladiumasbest absorbiert wird. — Auch der Einfluß des Acetons auf die Oxydation des  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird in einer Reihe von Verss. erforscht. Es zeigte sich, daß man im Methylalkohol noch einen Gehalt von 2% Aceton zulassen kann; dabei verläuft aber der Prozeß viel schlechter als mit reinem Material. — Eisenspäne als Kontaksubstanz lassen sich nicht empfehlen, weil die Ausbeute an  $\text{CH}_3\text{O}$  gering ist, und weil zur Rk. ein fortwährendes Erhitzen notwendig ist. Außerdem kann der sich unter diesen Umständen absetzende Ruß ein großes Hindernis für die technische Durchführung des Prozesses werden.

Auch die Frage der Umkehrbarkeit der Rk.:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  hat der Vf. einer experimentellen Prüfung unterzogen und gefunden, daß unter den Bedingungen der beschriebenen katalytischen Umwandlung des  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{CH}_2\text{O}$  umgekehrt aus  $\text{CH}_2\text{O}$  kein  $\text{CH}_3\text{OH}$  entsteht. — Von technischem Wert ist die Entscheidung einer weiteren Frage durch den Vf. Er zeigte, daß es möglich sei, verd. methylalkoholhaltige Lsgg. von  $\text{CH}_2\text{O}$  zu konzentrieren. Jedoch gelang es nicht, sie vollständig vom A. zu befreien. — Auch mit der thermodynamischen Seite des Prozesses hat der Vf. sich erfolgreich beschäftigt. Ungeachtet der Kompliziertheit der Rkk. konnte er zeigen, bei welchen Konzentrationen von  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Sauerstoff die Umwandlung des A. in  $\text{CH}_2\text{O}$  unter Selbsterglühen der Kontaksubstanz vor sich geht, ohne jegliche äußere Energiezufuhr. — Zum Schluß wird die praktische Seite der Formalingewinnung des  $\text{CH}_3\text{OH}$  diskutiert und das Projekt eines App. an der Hand von Zeichnungen erörtert, der in der Technik Verwendung finden soll. Er besteht aus den folgenden hauptsächlichen Teilen: 1. Ein Mischapp. zur Sättigung der für die Fabrikation notwendigen Luft mit Alkoholdämpfen. — 2. Der Oxydationsapp. zur Umwandlung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  in  $\text{CH}_2\text{O}$ . — 3. Ein Kühlapp. und Kondensatoren. — 4. Eine Gasuhr zur Kontrolle der in der Minute entweichenden Gase und eine Vakuumpumpe zum Durchsaugen der für die Rk. notwendigen Luft durch das System. — 5. Ein Gasbehälter, in dem das Gasgemisch angesammelt u. für den Verbrauch aufbewahrt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1023—44 und 1414—39. 2/2. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

Otto Diels und Karl Linn, *Zur Kenntnis des Cholesterins*. (VI. Mitteilung.) (Vergl. S. 811.) Die Verschiedenheit der beiden, von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 884; C. 1906. I. 1228) dargestellten *Cholestanole* konnte bisher durch die Annahme erklärt werden, daß sie ebenso wie ihre Muttersubstanzen, Cholesterin und Cholestenon, sich von verschiedenen Grundtypen ableiten. Diese Ursache der Verschiedenheit fällt aber fort, nachdem die Vf. (l. c.) gezeigt haben, daß Cholesterin u. Cholestenon im Verhältnis eines Alkohols zu seinem n. Keton stehen. — Stereoisomer können die beiden Cholestanole nicht sein, da die aus ihnen erhaltenen Chloride bei der Reduktion zwei gesättigte KW-stoffe  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$  geben, die nicht identisch sind. — Nach WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637; C. 1907. II. 290) beruht die B. des  $\alpha$ -Cholestanols aus Cholesterin auf einer Umlagerung, sind also diese beiden Alkohole isomer. Gegen diese Annahme hegen die Vf. Bedenken. Es müßte sich diese Umlagerung ebenso wie mit Na-Amylat auch mit Na-Äthylat bei der Temperatur des sd. Amylalkohols durchführen lassen; dies ist aber nicht der Fall. Die Hypothese von WINDAUS wäre beweisend, wenn es ausgeschlossen wäre, daß eine Lsg. von Na-Amylat in Amylalkohol auf ungesättigte Verbb. Reduktionswirkungen auszuüben vermag. Dies trifft aber nach den bei den



Reduktionen mit Na + Amylalkohol gemachten Beobachtungen nicht zu, nach welchen als Äquivalent für die B. von reichlichen Mengen Isovaleriansäure (vergl. GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1002; C. 99. I. 1103) erhebliche Quantitäten von H disponibel werden, die eine kräftige Reduktionswirkung ausüben können. Daß fertig gebildetes Na-Amylat als wirksames Reduktionsmittel dienen kann, erweist die von den Vf. ausgeführte Überführung des Cholestenons in  $\alpha$ -Cholestanol. — Eine endgültige Lsg. hat die Frage nach der Ursache für die Verschiedenheit der beiden Cholestanole und der sich von ihnen ableitenden Derivate noch nicht erfahren.

Durch Verreiben und nachfolgendes mäßiges Erwärmen von  $\alpha$ -Cholestanol mit  $\text{PCl}_5$  wird das  $\alpha$ -Cholesterylchlorid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{Cl}$ , erhalten; Blättchen aus sd. A., F.  $116^\circ$ ; ll. in Ä., Bzl., PAe., l. in w. Methylalkohol und A., wl. in Eg. — Bei der Reduktion des Chlorids mittels Na + Amylalkohol entsteht das  $\alpha$ -Cholestan,  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ ; Nadeln aus w. Aceton, F.  $72^\circ$ ; ll. in Ä., Bzl., PAe., l. in w. A., Methylalkohol und Eg. — Das aus  $\text{PCl}_5$  und  $\beta$ -Cholestanol dargestellte  $\beta$ -Cholesterylchlorid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{Cl}$ , wird aus Ä. durch A. in Nadeln erhalten, sintert bei  $80^\circ$ , schm. bei  $92^\circ$  zu einer trüben Fl., die bei ca.  $100^\circ$  klar wird; ist im allgemeinen etwas löslicher als die  $\alpha$ -Verb. — Dieses Chlorid wird durch Na + Amylalkohol zu dem  $\beta$ -Cholestan,  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$  reduziert; Krystalle aus h. Essigester; F.  $80^\circ$ ; die Löslichkeit ist eine ähnliche, im allgemeinen aber eine geringere als bei der  $\alpha$ -Verb. — Mit den bekannten Cholesterinreagenzien geben weder  $\alpha$ -, noch  $\beta$ -Cholestan Färbungen. — Beim Erhitzen von Cholesterin mit Na-Alkoholat u. absol. A. im Rohr auf  $140^\circ$  wird dieses unverändert wiedergewonnen;  $\alpha$ -Cholestanol wird nicht erhalten. — Gibt man zu einer sd. Lsg. von Na in Amylalkohol eine Lsg. von Cholestenon in dem gleichen Lösungsmittel und kocht dann 7 Stdn., so erhält man  $\alpha$ -Cholestanol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 544—50. 22/2. [10/2.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Salzew, *Über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1232—39. — C. 1907. II. 1059.)

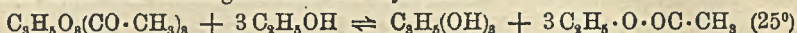
LUTZ.

B. Kremann, *Über katalytische Esterumsetzung. II.* (I. Mittel. vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 783; C. 1905. II. 887.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von STRITAR u. FANTO (Monatshefte f. Chemie 28. 383; C. 1907. II. 526), berichtet Vf. über die Fortführung seiner Verss. Die Ester mehrwertiger, sowie höher molekularer, einwertiger Alkohole setzen sich größtenteils in Ester des als Lösungsmittel dienenden Alkohols um; durch Hydroxylionen, selbst in sehr geringer Konzentration, wird dieser Vorgang stark beschleunigt. Es kommt z. B. zwischen A. u. Triacetin einerseits und Glycerin und Äthylacetat andererseits Gleichgewicht zustande. Durch Verss. mit wechselnden Konzentrationen an A., bezw. Triacetin läßt sich als mittlerer Wert der Gleichgewichtskonstante der Rk. 12,7 ermitteln. In Analogie mit der stufenweisen Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole durch NaOH dürfte die Umsetzung über Diacetin u. Monoacetin erfolgen. — Entsprechend der Regel, daß Katalysatoren beide zum Gleichgewicht führende Rkk. in gleichem Sinne beschleunigen, läßt sich zeigen, daß Hydroxylionen auch die B. von Triacetin aus Äthylacetat und Glycerin merklich beschleunigen; bei Anwendung eines großen Glycerinüberschusses werden über 20% des Äthylacetats in Ester des Glycerins verwandelt. Das Gleichgewicht auch von dieser Seite konnte nicht erreicht werden, wahrscheinlich, weil der Katalysator vorzeitig unwirksam wird. — Vf. verwarft sich dagegen, behauptet zu haben, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei. Unter den früher gewählten Bedingungen war der Verseifungsvorgang praktisch zu vernachlässigen gegenüber der Geschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung. In absol. alkoh. Lsg. bleibt selbst bei  $60^\circ$

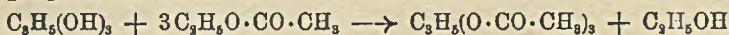


die Verseifung noch gering. — Bei verd. A. nimmt der Betrag des verseiften Esters dem Wassergehalte proportional zu. Vf. veranschaulicht dies durch eine Kurve; z. B. sind bei 60° und einer Reaktionsdauer von 1 Minute in absol. A. ca. 3%, in 91%ig. A. 48% Ester verseift.

Zur Best. des Gleichgewichtes des Systems:



wurden bestimmte Mengen Triacetin mit verschiedenen Mengen absol. A. unter sukzessiver Zugabe von zweimal je 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. NaOH im Thermostaten bei 25° behandelt. Das NaOH wird in 2 Portionen zugegeben, damit, wenn die erste Menge etwa durch Verseifung unwirksam wurde, die zweite bestimmt die Erreichung des Gleichgewichtszustandes bewirkt. Eine Tabelle gibt einen Überblick über diese Verss. Die einzelnen Werte für die Konstante weichen recht erheblich vom Mittelwert 12,7° ab, eine Folge der nicht exakt durchführbaren Trennung der Ester. — In einer weiteren Tabelle sind die Verss. über die katalytische Beschleunigung der Rk.:



durch OH-Ionen bei 25° zusammengestellt. Beim Schütteln von 0,188 g Glycerin mit 0,546 g Äthylacetat unter Zugabe von 0,1 ccm 0,23-n. alkoh. NaOH bilden sich 0,013 g Glycerinester; gibt man nach 1-tägigem Schütteln eine neue Menge Katalysator zu, so steigert sich die Ausbeute auf 0,039 g, während bei sofortiger Zugabe der doppelten Menge NaOH nach 1-tägigem Schütteln 0,036 g erhalten werden, welche Ausbeute sich durch weiteres Hinzufügen einer Portion Katalysator auf 0,044 g vermehrt. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann man dadurch erzielen, daß man durch Anwendung von Glycerinüberschuß das Gleichgewicht nach der Triacetinbildungsseite verschiebt; hier ist die Glycerinesterausbeute am größten. Gibt man außer einem Glycerinüberschuß nach 1-tägigem Schütteln noch eine zweite Portion NaOH hinzu (Kombination beider begünstigenden Einflüsse), so erhält man die höchste Glycerinesterausbeute von 0,118 g, die fast 20% des angewendeten Äthylacetats ausmacht. Eine gleich günstige Wrkg. steigender Konzentration an Äthylacetat, wie man sie analog der bei Glycerin beobachteten erwarten sollte, ließ sich nicht feststellen, wahrscheinlich, weil die NaOH rascher unwirksam wird. — Verss. über den Einfluß des Wassergehaltes des A. auf die Rk. der katalytischen Esterumsetzung bei 60° sind in einer dritten Tabelle zusammengestellt. Es wurden bei 60, bzw. 25° Triacetinallg. in absol., 96,7-, 95,4- und 91,1%ig. A. mit alkoh. NaOH versetzt u. nach 1 Minute rasch mit alkoh. HCl neutralisiert, wobei sich aus der Differenz der angewandten NaOH und der verbrauchten HCl der verseifte Anteil ergab. Hierauf wurde destilliert u. im Destillat das Äthylacetat, im Rückstand das Triacetin durch Verseifung bestimmt. In 99,9%ig. A. findet bei 25° fast gar keine Verseifung statt; bei 60° sind etwa 3% verseift. Bei steigendem Wassergehalt nimmt diese Menge rasch zu und steigt in 91,1%ig. A. auf 48% des angewandten Esters.

Anschließend an frühere Verss. teilt Vf. Beobachtungen mit über den Einfluß der Menge alkoh. NaOH-Lsg. auf die Äthylacetatbildung aus *Diäthyläcetylweinsäure* und *Diacetylweinsäure* bei 60°. Hier zeigte sich vollkommene Analogie mit der früher untersuchten Diäthyltetraacetylschleimsäure, bzw. Tetraacetylschleimsäure, weswegen die Vermutung gerechtfertigt ist, daß in betreff der katalytischen Esterumsetzung Ester, die die esterifizierten Gruppen von Carboxylgruppen eingeschlossen enthalten, eine Ausnahmestellung einnehmen; vermutlich infolge sterischer Erschwerung des Esteraustausches, welcher eine weitere Erschwerung erfährt, wenn die Carboxylgruppen alkyliert sind. (Monatshefte f. Chemie 29. 23–44. 31/1. 1908. [24/10. 1907.] Graz. Chem. Inst. d. K. K. Univ.)

JOST.



Rud. Wegscheider, *Theorie der Verseifung der Glycerinester*. Die bisher geltend gemachten Gründe für den stufenweisen Ablauf der Verseifung der Glycerinester mit endlichen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Reaktionsstufen stellt Vf. zusammen nebst ergänzenden Betrachtungen über die Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten anderer Ester. Da die Di- u. Monoglyceride in zwei isomeren Formen auftreten können, sind statt 3 7 Rkk. (2 für die Verseifung von Tri- zu Diglycerid, 3 für die von Di- zu Monoglycerid, 2 für die der Monoglyceride) möglich, zumal da die Verseifungsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Alkohole sich nur mäßig unterscheidet und auch die sonstige Beschaffenheit der Alkohole nur einen relativ geringen Einfluß hat. Unter Anwendung der vom Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 513; C. 1901. II. 1111) gegebenen allgemeinen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen von Simultanrkk. untersucht Vf. theoretisch, in welchen Fällen bei der stufenweisen Verseifung der Glycerinester ein bimolekularer, resp. bei großem Überschuß des Verseifungsmittels ein monomolekularer Ablauf der Rk. bei Berücksichtigung aller möglichen Zwischenprodd. auftreten kann, wenn der Fortschritt der Rk. durch die abgespaltene S. und die Konzentration der Glyceride durch ihr Alkaliäquivalent gemessen wird. Wenn der Gesamtverlauf der Rk. sowohl beim Triglycerid, als auch bei den Diglyceriden ungefähr dem Gesetze der molekularen Rk. gehorcht, und wenn die monomolekularen Konstanten der Verseifung der Mono-, Di- u. Triglyceride ungefähr gleich sind, so müssen (wenn auch nur annähernd) die Verseifungskonstanten ( $K$  die der scheinbar monomolekularen Gesamtrk.,  $k_{10}$  die eines unsymm.,  $k_{20}$  eines symm. Monoglycerids,  $k_{11}$  die eines symm. Diglycerids zu Monoglycerid,  $k_{21}$  die eines unsymm. Diglycerids zu unsymm.,  $k_{22}$  zu symm. Monoglycerid,  $k_1$  die des Triglycerids zu symm.,  $k_2$  zu unsymm. Diglycerid) folgenden Bedingungen genügen:

$$\text{I. } k_1 + k_2 = 3K; \quad k_{11} = k_{21} + k_{22} = 2K; \quad k_{10} = k_{20} = K.$$

Das ist der Fall bei der Verseifung in saurer Lsg.; für die alkal. Verseifung ist der Nachweis noch nicht erbracht. Wenn zwar die Triglyceridverseifung, aber nicht die der Diglyceride, annähernd monomolekular verläuft, so müssen die einzelnen Verseifungskonstanten annähernd den durch II. oder III. gegebenen Bedingungen entsprechen:

$$\begin{aligned} \text{II. } k_{10} &= \frac{K(2a - k_{21}) - a^2}{2K - a - k_{21}}; \quad k_1 = \frac{3K(2K - a)}{K - a}; \quad k_2 = -\frac{3K^2}{K - a}; \\ &k_{11} = k_{20} = K; \quad k_{21} + k_{22} \cong 2K; \quad a = k_{21} + k_{22}. \\ \text{III. } k_{11} &= \frac{12K^2 k_1 + k_{21}(3K - k_1)^2}{k_1(3K + k_1)} = 2K_{10}; \quad k_{22} = \frac{6K(K - k_{21})}{3K + k_1}; \\ &k_1 + k_2 = 3K; \quad k_{20} = K; \quad k_{21} \cong K. \end{aligned}$$

Die Bedingungen I. bis III. gelten auch für den bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel auftretenden bimolekularen Reaktionsverlauf.

Allgemein gilt der Satz: Bei einer Gruppe von simultanen Rkk., welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von  $n$ ter Ordnung sind, sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß der gesamte, durch den Verbrauch an H gemessene Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Stoffes H  $m$ -molekular sei, zugleich notwendige und hinreichende Bedingungen dafür, daß der in gleicher Weise gemessene Reaktionsablauf bei Abwesenheit eines großen Überschusses von H ( $m + n$ )-molekular ist.

Das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung unl. Triglyceride im heterogenen System durch wss. Lsgg. ist auch bei stufenweiser Verseifung zu erwarten, u. daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus; das Auftreten erheblicher Mengen der Zwischenstufen wird nur dann

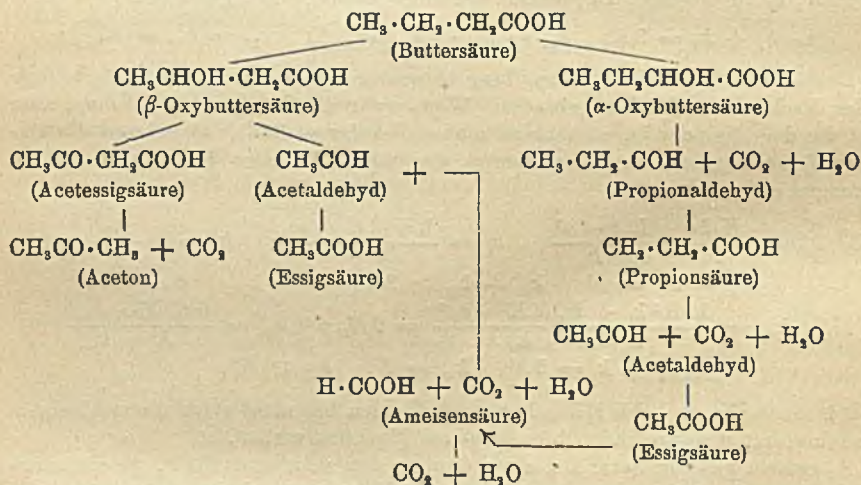


zu erwarten sein, wenn ihre Umwandlungsgeschwindigkeit oder Löslichkeit entsprechend klein ist. (Monatshefte f. Chemie 29. 83—134. 31/1. 1908. [7/11.\* 1907.] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Prafulla Chandra Bāy u. Pañchañan Neogi, *Darstellung von aliphatischen Nitroverbindungen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Mercuronitrit*. Mercuronitrit verhält sich gegen Alkyljodide wie das Silbernitrit, indem es sich mit diesen zu Gemischen von Nitrokörpern und Salpetrigsäureestern umsetzt. Es wurde die Einw. von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. Isoamyljodid studiert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 246. 16/11. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

W. Tschelinzew, *Die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Aminkomplexe und ihre thermochemische Untersuchung*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1250—61. — C. 1907. II. 1230.) LUTZ.

H. D. Dakin, *Die Oxydation von Buttersäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Aceton, Aldehyde und anderer Produkte*. Bei der Behandlung von Ammoniumbutyrat mit  $H_2O_2$  tritt sehr leicht Oxydation ein. Die Rk. beginnt bei  $37^\circ$  und wird durch Erwärmen beschleunigt. Als Rk.-Prodd. entstehen Acetessigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure u.  $CO_2$ . Propionsäure entsteht wahrscheinlich auch. Zuerst dürften sich  $\alpha$ -Oxybuttersäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure bilden. Mit Ausnahme von Aceton unterliegen sämtliche Prodd. der weiteren Oxydation durch  $H_2O_2$  zu  $CO_2$  und eventuell  $H_2O$ . Der Verlauf der Rk. wird durch folgendes Schema ausgedrückt:

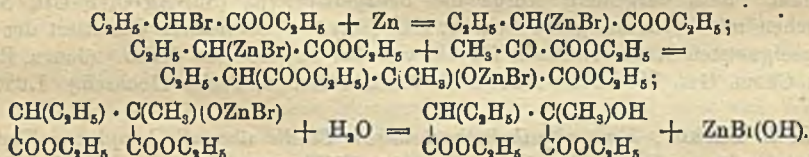


Aceton verhielt sich der Oxydation durch  $H_2O_2$  gegenüber als sehr widerstandsfähig. Die durch diese Oxydation der Buttersäure erhaltenen Zwischenprodd. wie der ganze Vorgang überhaupt ähneln deren Oxydation im Organismus. Wahrscheinlich wird  $\beta$ -Oxybuttersäure zur Essigsäure und deren Oxydationsprodd. abgebaut. Weniger wahrscheinlich ist die Annahme, daß  $\alpha$ -Oxybuttersäure das Ausgangsprod. der Gewebeoxydation ist, welche über die Propionsäure u. deren weitere Oxydationsprodd. abgebaut wird. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 77—89. Januar 1908. [7/12. 1907.] New-York, Lab. d. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Die Oxydation der Ammoniumsalze der Oxyfettsäuren durch Wasserstoffperoxyd*. Vf. prüfte das Verhalten nachstehender Oxyssäuren gegen  $H_2O_2$ : *Glykolsäure, Milchsäure,  $\alpha$ -Oxybuttersäure,  $\beta$ -Oxybuttersäure,  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure,  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure u. Leucinsäure*. Die Oxydation wurde mit den Ammoniumsalzen ausgeführt. Es zeigte sich, daß mit Ausnahme der Glykolsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure als Reaktionsprod. ein Aldehyd unter Freiwerden von  $CO_2$  sich bildete.  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure lieferte Aceton. Die Umsetzung verlief im Sinne der Gleichung  $R \cdot CHO \cdot COOH \rightarrow RCHO + CO_2 + H_2O$ . Der entstandene Aldehyd wurde je nach den eingehaltenen Bedingungen zu der zugehörigen S. oxydiert. Ein Teil der S. unterliegt weiterer Oxydation. So bildet Milchsäure Acetaldehyd, Essigsäure und  $CO_2$ . Die Essigsäure wird zum Teil zu Ameisensäure bei Überschuß von  $H_2O_2$  weiteroxydiert. Glykolsäure liefert zuerst Glyoxylsäure u. Formaldehyd, die Oxydation geht weiter zu Ameisensäure  $CO_2$  u.  $H_2O$ .  $\beta$ -Oxybuttersäure wird zu Acetessigsäure, Aceton, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und  $CO_2$  oxydiert. Vgl. vorstehendes Referat. Diese Oxydationen zeigen Analogien mit biochemischen Umsetzungen. Die Oxydation geschah wieder durch Umsetzung von  $\frac{1}{100}$  g-Molekül der betreffenden Säure. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 91—100. Jan. 1908. [7/12. 1907.] New-York. Lab. d. Dr. C. A. HERTER) BRAHM.

Frank Tutin, *Die Reaktion zwischen Methylenchlorid und Natriummalonester*. (Eine Richtigstellung.) Das früher (Journ. Chem. Soc. London 91. 1141; C. 1907. II. 894) erwähnte gelbe Salz ist als *Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester* erkannt worden; es entsteht aus  $CHCl_2$ , durch welches Methylenchlorid verunreinigt ist. Die aus der Na-Verb. durch Hydrolyse entstehende S., welcher die Formel  $C_5H_8O_6$  zugeschrieben war, ist daher *Glutaconsäure*,  $C_5H_8O_4$ . (Proceedings Chem. Soc. 23. 245—46. 16/11. 1907.) FRANZ.

M. Shdanowitsch, *Über die Synthese der Methyläthyläpfelsäure*. Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Brenztraubensäureester und  $\alpha$ -Bromfettsäureester müßten nach dem allbekanntesten Reaktionsschema Homologe des Apfelsäureesters entstehen. Verwendet man  $\alpha$ -Brombuttersäureester, so wäre Methyläthyläpfelsäureester zu erwarten:



Ein Gemisch von 24 g Brenztraubensäureester u. 42 g  $\alpha$ -Brombuttersäureester wird auf feingekörntes Zink gegossen. Hierbei kühlt man anfangs u. läßt nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 18 Tagen zers. man das Reaktionsprod. mit W. und erhält 40,5 g eines gelblichen Öles. Dieses enthält neben nicht in Rk. getretenen  $\alpha$ -Brombuttersäureester in den Fraktionen bis  $200^\circ$  noch hauptsächlich *Buttersäureäthylester*. Beim Erhitzen über  $200^\circ$  hinaus zersetzt sich der restierende Methyläthyläpfelsäureester. Er wird im rohen Zustand durch Kochen mit Barytwasser verseift. Die *Methyläthyläpfelsäure* — Ausbeute 18,5% der Theorie — wird am besten in Form ihres Ammoniumsalzes vom F.  $180$ — $191^\circ$  rein erhalten; das Silbersalz,  $Ag_2C_7H_{10}O_6$ , ist in k. W. unl., in h. W. l. — Die Rk. verläuft also der Hauptsache nach nicht in der gewünschten Richtung, sondern es entsteht unter Reduktion *Buttersäureester*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1411—14. 29/1. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.



Thomas Stewart Patterson u. David Thomson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil XI. Weinsäureäthylester in aliphatischen Halogenderivaten. Die Drehung des Weinsäureäthylesters wurde in Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Acetylen-tetrachlorid, Bromoform, Äthylbromid, Äthylenchlorid, Acetylentetrabromid, Methyljodid u. Äthyljodid bei verschiedenen Temperaturen u. Konzentrationen bestimmt. Ein Vergleich zwischen Rotation und molekularem Lösungsvolumen ergibt in gewissem Maße eine umgekehrte Relation dieser Werte. In jedem Fall ist die Rotation geringer als die des reinen Esters, während das molekulare Lösungsvolumen größer als das Molekularvolumen ist. Gelegentlich zeigt sich auch umgekehrte Proportionalität, doch werden zahlreiche u. beträchtliche Abweichungen hiervon festgestellt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 263—64. 3/12. 1907; ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

L. Tschugajew, *Komplexe Verbindungen organischer Imide*. Nach einer allgemeinen Betrachtung über die Komplexverb. der organischen Imide geht der Vf. auf die Kupferkomplexe des Succinimids mit Ammoniak (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1479; 38. 2899; C. 1904. I. 1330; 1905. II. 1319), primären, sekundären u. tertiären Aminen über. Nachzutragen ist, daß auch die Imide der *Glutar-, Phthal- u. Dibrommaleinsäure* den Succinimidverb. ähnliche komplexe Prodd. von roter Farbe liefern. —  $\text{Ph}_2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3$  wurde nach der gewöhnlichen Methode dargestellt; kleine, lange, rotbraune Nadelchen; wl. in A., unl. in W. Diese Phthalimidverb. ist ebenso beständig, wie die entsprechende Succinimidverb. Die Komplexe mit Glutarimid sind bedeutend weniger beständig und verlieren l.  $\text{NH}_3$  oder Amine. Dargestellt wurden Prodd. mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , näher untersucht bisher nur die *Benzylaminverb.*,  $(\text{Gl})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ , vom F. 153—154° (Zers.); violettrote Nadelchen; ferner die *Dimethylaminverbindung*,  $(\text{Gl})_2\text{Cu} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nickelverb. des Succinimids (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1484; C. 1906. II. 1484). — Nachzutragen ist, daß auch Ag derartige Komplexverb. mit Succinimid bildet. Untersucht wurden die Komplexe mit einer Reihe von primären Aminen; sie krystallisieren jedoch sehr schwierig u. eignen sich nicht für ein näheres Studium. Rein dargestellt wurde die *Benzylaminverb.*,  $(\text{Su}) \cdot \text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ; Blättchen mit Perlmutterglanz vom F. 190° (Zers.) — Schließlich diskutiert der Vf. die geeignetsten Strukturformeln für die von ihm dargestellten Verb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1262—1323. 29/1. Moskau. Lab. d. Techn. Hochsch.) LUTZ.

J. T. Barker, *Eine physikalisch-chemische Studie über die komplexen Kupfer-Glykokollsulfate*. Es wurden Messungen der EMK. von Elementen der Zus.  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{KCl} | \text{CuSO}_4 + \text{Glykokoll} | \text{Cu}$  benutzt, um nach bekannter Formel das Cu-Ionenkonzentrationsverhältnis in Lsgg. verschiedenen Glykokollgehaltes zu berechnen. Die Ionenkonzentration nimmt bei  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. ab von 100 für 0, auf 48 für 1, 19 für 2, 3 für 5 Mole  $\text{CuSO}_4 : \text{Glykokoll} (\text{G})$ . Weitere Messungen an der Kombination  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 + \text{Glykokoll} | 3,5\text{-n. NaNO}_3 | \text{Kalomelektrode}$  ergaben, daß das Verhältnis Glykokoll :  $\text{CuSO}_4$  bei Verdünnung konstant bleibt, und daß die Existenz eines Komplexes  $[\text{CuG}_x]^{++}$  wahrscheinlich ist. Dieses Resultat wurde nun durch Gefrierpunktniedrigungen in bekannter Weise ergänzt. Dabei wurde aber  $x$  (Zahl des in den Komplex eintretenden Glykokolls) niedriger gefunden, nämlich = 3,0—3,3. Diese Differenz gegen die erst gefundene Zahl von 3,72 gab Anlaß zu neuen elektrischen Messungen mit verd. Lsgg., in denen das Verhältnis Glykokoll :  $\text{Cu} = 30$  und  $90$  war. Der hieraus resultierende Wert 3,04 bis 3,23 stimmt sehr gut mit dem bei der Gefrierpunktmethode ermittelten überein.



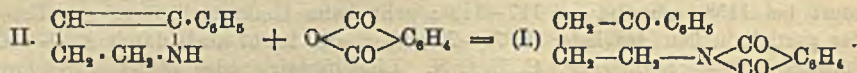
Die spez. Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Glykokoll war bei  $25^{\circ}$   $6 \cdot 10^{-6}$ . Diese steigt verhältnismäßig schnell in einem Leitfähigkeitsgefäß in Ggw. der Elektroden, jedoch nicht, wenn  $\text{CuSO}_4$  zugegen ist. Die Leitfähigkeit des  $\text{CuSO}_4$  steigt wider Erwarten bei Zusatz von 1 Mol. Glykokoll um 16,6%. Bei 10 Mol. auf das Maximum (26,3% Zunahme), dann tritt allmähliche Abnahme ein. Die Zinksulfatkurve steigt ebenfalls zu einem weniger ausgeprägten Maximum. Mit einem Mol. Glykokoll beträgt die Zunahme nur 0,35%, während der Maximalzuwachs nur 7,3% erreicht. Bei Kaliumchloridlgg. ist die Leitfähigkeitsabnahme proportional dem Zusatz des Glykokolls. Das eigenartige Verhalten der  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. führt Vf. auf Störungen des hydrolytischen Gleichgewichts, B. von Cu-Salz des Glykokolls und Glykokollsulfate zurück. Da letzteres aber das Salz einer sehr schwachen Base ist, so mag die Hydrolyse und B. von H<sup>+</sup>-Ionen und daher die Leitfähigkeit vergrößert werden. Für  $\text{ZnSO}_4$  wurde diese Annahme durch Spannungsmessungen bestätigt, für  $\text{CuSO}_4$  durch Polarisationsverss. mit Rohrzucker bei  $60,5^{\circ}$ . Krystallisationsverss. bestätigen, daß die Wrkg. der ersten Zugabe von Glykokoll zu einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  darin besteht, daß das hydrolytische Gleichgewicht gestört wird, indem undissoziiertes Kupfer-Glykokoll gebildet wird, während gleichzeitig die freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Konzentration zunimmt. Letzteres geht aber etwa nur bis 10% des in  $\frac{1}{80}$ -n. Lsg. befindlichen  $\text{CuSO}_4$ , während dann hauptsächlich komplexe Kupferglykokollkationen gebildet werden. Wie bei den  $\text{NH}_3$ -Derivaten, scheint auch beim Glykokoll der höchste Kationkomplex 4 Mol. auf 1 Cu zu enthalten, und es scheinen beide Stickstoffverb. durch dessen Nebenvalenzen mit dem Cu verbunden zu sein. (Chem. News 97. 37—40. 24/1. u. 51—54. 31/1. 1908. [17/12. 1907.] Liverpool. MUSSPRATT Laboratory.) MEUSSER.

S. Gabriel und J. Colman, Über einige Abkömmlinge der  $\gamma$ -Aminobuttersäure. Die Verseifung des  $\gamma$ -Cyanpropylphthalimids,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : (\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2647; C. 1907. II. 330), läßt sich stufenweise vornehmen: Erwärmt man 2 g desselben mit nur 2 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10' u. gießt auf Eis, so gewinnt man das  $\gamma$ -Phthaliminobuttersäureamid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; flache, oft schief abgeschnittene Nadeln oder Bündel von Stäbchen aus W.; F. 165—166°. — Wird aber das Imid mit der doppelten Menge S. die gleiche Zeit erwärmt und die unter Kühlung mit 8 cem W. vermischte Lsg. dann so lange (15—30') auf 120—130° erhitzt, bis mit W. eine krystallinische, in  $\text{NH}_3$  klar l. Abscheidung ausfällt, so resultiert die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2902; C. 1901. II. 980) schon auf anderem Wege dargestellte  $\gamma$ -Phthaliminobuttersäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , selbst: flache Prismen aus 50%ig. Alkohol oder viel Wasser; sintert bei 115°, schmilzt bei 117—118°; geht beim Umkrystallisieren aus Essigester partiell in den Äthylester (F. 71—72°) über, der leicht auch durch A. + HCl erhältlich ist. — Methylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ . Linealförmige oder schief abgeschnittene Platten aus Lg.; F. 89—90°. — Durch mehrstündiges Erwärmen der Säure mit Brom u. rotem Phosphor bildete sich  $\gamma$ -Phthalimino- $\alpha$ -brombuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ ; flache, schief abgeschnittene Nadeln aus viel Wasser; F. 156—157°. — Methylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NBr}$ . Nadeln aus Alkohol; F. 76—77°. — Setzte sich bei 1-stündigem Kochen mit Rhodankalium in Alkohol zum  $\gamma$ -Phthalimino- $\alpha$ -rhodanbuttersäuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{SCN}) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , um; Nadelbüschel aus 4 Teilen A.; F. 88—89°. — Für die Umwandlung der Schwefelverb. in das Homologe des Isocysteins (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 638; C. 1905. I. 805), die  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -mercaptoputtersäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$ , genügte 1-stdg. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl im Rohr auf 140°; da das hierbei gewonnene Chlorhydrat, ein bitter-kratzend schmeckender, in W. sil. Sirup, der Jod und Bromwasser entfärbte und sich mit  $\text{FeCl}_3$  vorübergehend blau färbte,

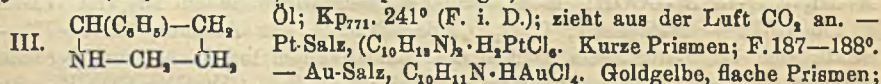


nicht krystallisieren wollte, wurde der  $\gamma$ -Phthalimino- $\alpha$ -rhodanbuttersäuremethylester durch Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  zur  $\gamma$ -Phthalimino- $\alpha$ -mercaptobuttersäure,  $C_{12}H_{11}O_4NS$  (zu Büscheln vereinigte Nadeln u. Blättchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 139–140°; ll.) verseift, aus welcher dann durch 5-stdg. Kochen mit 20%ig. HCl der Phthalsäurerest abgespalten wurde. Doch auch so war das Chlorhydrat nicht in gut definierte Form zu bringen; es wurde deshalb mit Bromwasser zu  $\gamma$ -Aminobutter- $\alpha$ -sulfosäure,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot COOH$ , oxydiert; Nadelsterne aus wenig W. + A.; schm. bei 263° unter starkem Schäumen.

Mit  $PCl_5$  reagiert die  $\gamma$ -Phthaliminobuttersäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter B. des Chlorids,  $C_{12}H_{10}O_4NCl$ ; flache Nadeln aus Lg.; F. 67–69°; im Vakuum unzers. destillierbar. — Liefert beim Erwärmen mit Bzl. +  $AlCl_3$   $\gamma$ -Phthaliminobutyrophenon (I); flache, zugespitzte Nadeln aus A.; F. 132–133°. — Der Phthalsäurerest läßt sich aus dieser Verb. durch 1-stdg. Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 150–155° abspalten; will man die Anwendung von Druckröhren vermeiden, so kann man auch durch Erwärmen mit KOH zunächst die entsprechende Phthalaminsäure herstellen und diese hiernach durch 2- bis 3-stdg. Erwärmen mit 20%ig. HCl hydrolysieren; hierbei anhydriert sich jedoch ein Teil des Materials wieder zum Phthaliminobutyrophenon. Bei beiden Arbeitsmethoden beschränkt sich die Rk. jedoch nicht auf die Abspaltung der Phthalsäure, sondern das sich primär bildende  $\gamma$ -Aminobutyrophenon verliert sogleich 1 Mol.  $H_2O$  u. geht in 2-Phenylpyrrolin (II.) über. Schuppige Krystallmasse; F. 44–45°;  $Kp_{755}$ . 249°; mit alkal. Rk. in viel h. W. l. — Chlorhydrat,  $C_{10}H_{11}N \cdot HCl$ . Fläche, oft beiderseitig zugespitzte Platten aus Aceton oder A. + Ä.; sintert bei ca. 200°, schm. bei 210° zu einer trüben dunkelroten Fl., die bei 212° klar wird. — Pt-Salz,  $(C_{10}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Orange, rhombische Blättchen oder gezahnte Nadeln; färbt sich gegen 200° dunkel u. schm. gegen 220° unter Schäumen. — Auffallend erscheint, daß im Gegensatz zum 2-Phenylderivat das 2-Methyl- u.  $N,2$ -Dimethylpyrrolin nach HIELSCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 277; C. 98. I. 713) nicht unzers. destillierbar sind, u. daß die  $N$ -arylierten 2-Methylpyrroline nach MARKWALDER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 329; C. 1907. II. 1407) sogar nur in Form von Salzen existieren, während sie in Berührung mit Alkalien sofort in Aminoketone,  $R \cdot NH \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , übergehen. Eine ähnliche Aufspaltung des Pyrrolinringes ist beim 2-Phenylpyrrolin durch Alkali allein nicht zu erreichen, wohl aber beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN, sowie beim Erhitzen mit Säureanhydriden. Bei ersterer Rk. erhält man das  $\gamma$ -Benzoylamino-propioiphenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (teils schieb abgeschnittene, teils blattartig gezähnte Plättchen aus wenig A.; F. 125–126°), beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf etwa 210° dagegen das  $\gamma$ -Phthaliminopropioiphenon:



Mittels Zinn und rauchender HCl ließ sich das 2-Phenylpyrrolin zum 2-Phenylpyrrolidin (III.) reduzieren; mit Dampf flüchtiges, in viel W. mit stark alkal. Rk. l.

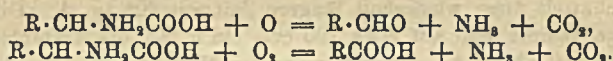


F. 110°. — Pikrat. Täfelchen und Rhomboeder: F. 148–149°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 513–21. 22/2. [3/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. D. Dakin, Die Oxydation von Leucin,  $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure,  $\alpha$ -Amino-valeriansäure durch Wasserstoffperoxyd. Im Anschluß an frühere Unterss. stellte Vf. fest, daß durch Oxydation von Leucin mit  $H_2O_2$  zuerst Isovalerialdehyd, dann

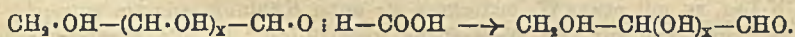


Isovaleriansäure,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  entsteht. Aus der Isovaleriansäure bildet sich bei weiterer Oxydation Aceton. Diese Umsetzungen ähneln sehr einigen biochemischen Veränderungen, an denen das Leucin teilnimmt. Die Angaben von BREINL und BAUDISCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 159—69; C. 1907. II. 413) über die B. von Isobutylaldehyd bei der Oxydation von Leucin sind ungenau. Das von LIEBIG durch Oxydation von Leucin mit Bleisuperoxyd erhaltene Prod. ist Isovalerianaldehyd und nicht Butylaldehyd. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht Isobutylaldehyd, Isobuttersäure u.  $\text{CO}_2$ . Ein Teil der Isobuttersäure wird zu Aceton u.  $\text{CO}_2$  oxydiert. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure mit Bleisuperoxyd entsteht Isobutylaldehyd.  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure wird bei der Oxydation erst in n-Butylaldehyd, Buttersäure,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Bei weiterer Oxydation zersetzt sich ein Teil der Buttersäure unter B. von Aceton, Aldehyd, niederen Fettsäuren u.  $\text{CO}_2$ . Bei der Oxydation der untersuchten Aminosäuren tritt als erstes Prod. ein Aldehyd auf. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen:



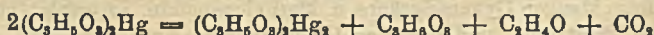
Die Aldehyde wurden durch den F. der p-Nitrophenylhydrazone identifiziert. Die Oxydation der Aminosäuren wurde durch Dest. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgeführt, wobei wegen der hohen Temperatur der Zusatz von Ferrosulfat unterbleiben konnte. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 63—76. Jan. 1908. [7/12. 1907.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

Carl Neuberg, *Elektrolysen in der Zuckerreihe*. Durch Übertragung der KOLBESchen Elektrosynthese von Dimethyl auf *d*-Gluconsäure konnte Vf. zu *d*-Arabinose gelangen. Auf demselben Wege von *l*-Arabonsäure zu *l*-Erythrose, von *i*-Erythronsäure zu *i*-Glycerinaldehyd, von *i*-Glycerinsäure zu Glykolaldehyd, von Glykolsäure zu Formaldehyd. Der Effekt der Elektrolyse verläuft nach dem allgemeinen Schema:



Als Nebenprodd. treten in der Elektrolyse allem Anscheine nach *Ketosäuren* der Form  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}-(\text{CHOH})_x-\text{CO}-\text{COOH}$  auf. Weiterhin hat sich die elektrische Abbaumethode auf die *Carbonsäuren der Disaccharide* ausdehnen lassen; die Elektrolyse der *Melibionsäure* ergab einen reduzierenden Zucker mit 11 Kohlenstoffatomen. Außerdem erhielt Vf. aus den *Dicarbonsäuren* Zuckersäure und Weinsäure, Weinsäurealdehyd, bezw. Glyoxal. Aus *Serin* und *Isoserin* entstehen bei dem Verf. Substanzen, die mit p-Nitrophenylhydrazin das entsprechende Osazon des Glykolaldehyds ergeben. (Biochem. Ztschr. 7. 527—28. 14/1. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

Marcel Guerbet, *Überführung der  $\alpha$ -Oxysäuren in Aldehyde durch Kochen der wässrigen Lösung ihrer Mercurisalze; Anwendung zur Darstellung von l-Arabinose mit Hilfe von Mercurigluconat*. Eine wss. Mercurilactatlsg. wird, wie Vf. vor einiger Zeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 803; C. 1902. II. 341) beobachtet und neuerdings durch eine quantitative Nachprüfung des Reaktionsverlaufes bestätigt gefunden hat. im Sinne der Gleichung:



in Mercuriolactat, Milchsäure, Aldehyd u. Kohlensäure zerlegt. Diese Rk. tritt bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren ein. So wird Mercuriglykolat in sd. wss. Lsg. langsam in



Mercuroglykolat, Glykolsäure, Formaldehyd u.  $\text{CO}_2$ , Mercuritartrat in Mercurotartrat, Weinsäure, Glyoxal u.  $\text{CO}_2$  gespalten. Mercurigluconat liefert unter den gleichen Bedingungen l-Arabinose,  $\text{CO}_2$ , Gluconsäure u. Mercurogluconat. Da letzteres Salz in W. bedeutend leichter l. ist, als die oben erwähnten Mercurosalze, so tritt gleichzeitig mit der Hauptrk. ein ziemlich rascher Zerfall des Mercurogluconats in Hg u. Mercurigluconat ein, welches letzteres von neuem in der angegebenen Weise l-Arabinose liefert.

Zur Darst. der l-Arabinose löst man 100 g Calciumgluconat in 200 ccm W., fällt den Kalk durch die theoretische Menge Oxalsäure aus, filtriert, versetzt das Filtrat mit überschüssigem, gelbem  $\text{HgO}$ , erhitzt gelinde, um die Auflösung des  $\text{HgO}$  zu erleichtern, filtriert und kocht das Filtrat 4 Stunden am Rückflußkühler. Man filtriert wiederum, fällt im Filtrat die geringe Menge von gel. Hg durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus, entfernt das  $\text{HgS}$ , verjagt den gel.  $\text{H}_2\text{S}$  u. sättigt die in der Fl. gel. Gluconsäure durch  $\text{CaCO}_3$ . Man filtriert nochmals, dampft das Filtrat im Vakuum zum dicken Syrup ein, verreibt diesen mit 200 ccm 95%ig. A., bis eine pulverige M. entsteht, u. schüttelt diese wiederholt längere Zeit mit 90%ig. A. Die vereinigten alkoh. Auszüge dampft man auf etwa 100 ccm ein u. läßt die Arabinose auskristallisieren. Durch sd. abrol. A. entzieht man der Mutterlauge weitere Mengen von Arabinose, zusammen 16–18 g. Das Calciumgluconat kehrt in den Prozeß zurück u. liefert weitere 6 g Arabinose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 132–35. [20/1.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 273–78.) DÜSTERBEHN.

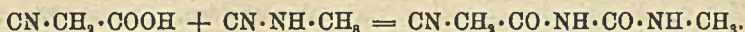
Frank Tutin, *Der Schmelzpunkt des d-Phenylglucosazons*. Vf. stellt fest, daß man d-Phenylglucosazon nach dem Auflösen in wenig sd. Pyridin, Zusatz von h. A. und wenig W. beim Abkühlen in reinerer Form kristallisiert erhält als beim Umkristallisieren aus A., da F. von  $205^\circ$  auf ca.  $217^\circ$  steigt. (Vgl. hierzu E. FISCHER, S. 721.) (Proceedings Chem. Soc. 23. 250–52. 16/11. 1907.) FRANZ.

Fritz Baum, *Zur Darstellung von Bromcyan und Cyanamidderivaten*. Nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1822) gewinnt man Bromcyan, wenn man konz., k. KCN-Lsg. zu mit etwas W. bedecktem Br unter Kühlung langsam zutropfen läßt und das Bromcyan auf dem Wasserbade abdestilliert. Da die letztere Operation wegen der leicht eintretenden Verstopfung des Destillierapp. recht unangenehm ist, so bietet, falls man das Bromcyan direkt weiter verarbeiten will, die Isolierung desselben durch Ausäthern eine sehr bequeme Methode. Auch empfiehlt es sich, eine verdünntere KCN-Lsg. anzuwenden. — Die äth. Lsg. wird mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet; ihr Gehalt läßt sich bestimmen aus der verbrauchten Br-Menge oder durch Titration mit Natriumäthylat. — Man kann diese Lsg. direkt mit Methylamin, bezw. mit Anilin zu den entsprechenden Cyanamiden umsetzen. Das Methylcyanamin bleibt bei Zimmertemperatur längere Zeit unverändert, erleidet aber bei etwas höherer Temperatur ( $50$ – $55^\circ$ ) sehr leicht eine heftige Umlagerung in sein trimolekulares Polymeres. — Gleichfalls trimolekular wird das Phenylcyanamin beim Einengen der Reaktionslsg., oder wenn man es durch Lösen in Lauge u. Wiederfällen mit S. reinigen will. Aus der Lsg. in Ä. scheidet sich das Polymere nach 2–3 Wochen ab wegen seiner Unlöslichkeit in diesem Solvens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 523–24. 22/2. [24/1.].) JOST.

Fritz Baum, *Über Harnstoffsalze organischer Säuren, und Acylharnstoffe*. Mischt man molekulare Mengen Cyanessigsäure u. Methylcyanamin, so erfolgt nach kurzem Stehen starke Erhitzung, und unter explosionsartigem Aufkochen tritt größtenteils Zers. ein. Wendet man Ä. als Verdünnungsmittel an, so kommt die Lsg. nach kurzer Zeit ins Sieden, und es scheidet sich *symm. Cyanacetylmethylharnstoff* ab;



derselbe ist identisch mit dem von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3047) dargestellten Cyanacetylmethylharnstoff,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ . Die Rk. läßt sich ausdrücken durch die Bruttogleichung:



Die Ausbeute beträgt nur ca. 50%; die Mutterlauge liefert cyanessigsäuren Methylharnstoff. — Molekulare Mengen Cyanessigsäure und Cyanamid mischen sich unter deutlicher Abkühlung; nach längerem Stehen läßt sich cyanessigsaurer Harnstoff isolieren. In konz., wss. Lsg. tritt mitunter nach einiger Zeit starke Selbsterwärmung bis zum Aufsieden ein unter B. von Cyanacetylharnstoff und Harnstoff. — Phenylcyanamid liefert sowohl mit Cyanessigsäure wie mit Chloressigsäure Phenylharnstoff. — Die Rk-Prod. zwischen Chloressigsäure und Cyanamid, bezw. Methylcyanamid konnten nicht getrennt werden; nur Chloracetylmethylharnstoff wurde isoliert. — Bei der Einw. der genannten SS. u. Cyanamide aufeinander erfolgt in erster Linie Hydratation des Cyanamids zum Harnstoff und weiter event. B. des organischsauren Harnstoffsalzes; aus letzterem wird dann unter Umständen noch W. abgespalten und ein Acylharnstoff gebildet. — Die Salzbildung zwischen Essigsäure, Chlor- und Cyanessigsäure einerseits und Harnstoff, Methyl-, Dimethyl- und Phenylharnstoff andererseits hängt von der relativen Affinität der beiden Komponenten ab. Mit Essigsäure ist in keinem Falle Salzbildung erzielt worden; die starke Cyanessigsäure dagegen bildet mit allen Harnstoffen Salze, während die schwächere Chloressigsäure sich nicht mit Harnstoff und Phenylharnstoff, wohl aber mit den Alphyharnstoffen verbindet. Acetanhydrid wirkt auf diese Salze wasserentziehend unter B. der entsprechenden Harnstoffderivate.

*Chloressigsaurer Methylharnstoff*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{COOH}$ . Durch Zusammenschmelzen der Komponenten; fächerförmige Krystalle aus Ä. + Lg. beim Eindunsten (nicht rein); F. ca. 29–30°; sl. in A. — *Cyanessigsaurer Harnstoff*,  $\text{CH}_3\text{ON}_2\cdot 2\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , aus den Komponenten oder aus Cyanamid und Cyanessigsäure; derbe Krystalle aus A. + Ä. oder Chlf. + Aceton; F. 94–95°. — Methylharnstoff bildet mit 1 Mol. Cyanessigsäure ein Salz, das roh bei 41–41,5° schm. — Das Salz mit 2 Mol. Säure bildet breite, strahlglätterige Krystalle aus Ä. beim Eindunsten; F. 54–56,5°; sintert bei ca. 50° (nicht rein); sl. — Wie Chloressigsäure bildet auch Cyanessigsäure mit Dimethylharnstoff ölige Schmelzen. — Bei der schwächeren Chloressigsäure vermögen also nur 2 Äquivalente 1 Mol. Harnstoff, und zwar nur den Methyl- und Dimethylharnstoff, zu binden; die Cyanessigsäure dagegen bildet auch mit Harnstoff Salze, sowohl mit 2, wie mit einem Äquivalent S. — Die Isolierung des *Cyanacetyldimethylharnstoffs*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ , gelingt, wenn man die Reaktionslg. durch Erwärmen im Wasserbade unter vermindertem Druck von Eg. u. Acetanhydrid fast vollständig befreit, den Rückstand in A. aufnimmt und etwas Ä. zusetzt; große, derbe, vier- u. sechseitige, flache, schräge Krystalle; glashelle, monokline, flache Säulen aus wenig Aceton durch Ä.; F. 77,5–78,5°; in der Wärme sl. in W., A., Eg., Aceton; gut l. in Bzl. (1 Tl. in weniger als 8 Tln.); swl. in Ä. u. Lg.; bei Zimmertemperatur sl. in Aceton; 1 Tl. löst sich in 4,3 Tln. W., in 21,4 Tln. A., in 65,6 Tln. Bzl. und in 235 Tln. Ä. Die Substanz zers. sich beim Erhitzen über 210–220°; sie ist gegen alkal. Agenzien sehr empfindlich; beim Behandeln mit Soda- oder Dicarbonatlg. erfolgt Umlagerung in das cyclische Isomere. — Aus den cyanessigsäuren Harnstoffsalzen läßt sich nicht, wie bei den Ammoniumsalzen, durch bloßes Erhitzen W. unter B. der Cyanacetyl-derivate abgespalten, da Zers. eintritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 525–32. 22/2. [29/1.] Wien. Lab. d. Allgem. Polikl.)

JOST.

Fritz Baum, *Zur Kenntnis der Traubeschen Pyrimidinsynthesen*. Nach TRAUBE



entsteht beim Eintragen von Cyanacetylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , oder von dessen Methylderivat in konz. Lauge (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3043) zuerst das Na-Salz des offenen Harnstoffs, das sich dann unter Erwärkung wieder löst, um nach kurzer Zeit das Na-Salz der cyclischen Verb. abzuscheiden. Danach könnte man annehmen, daß die Salzbildung wesentlich ist, indem erst das Salz des offenen Harnstoffs die Ringbildung bewirkt. Die Annahme, daß die Nitrilgruppe zuerst zur Säureamidgruppe verseift wird und letztere, in tautomerer Form reagierend, durch Wasserabspaltung den Ringschluß bewirkt, läßt die Anwendung von konz., freiem Alkalihydroxyd erforderlich erscheinen. Doch ist diese Auffassung über die B. der ringförmigen Cyanacetylharnstoffe wieder fraglich geworden durch die Beobachtung der außerordentlichen Empfindlichkeit des offenen Cyanacetyldimethylharnstoffs gegen Soda und Dicarbonat (vergl. die vorstehende Mitteilung). Die Unters. der Einw. von Alkalisalzen anderer schwacher Säuren in dieser Richtung ergab, daß durch Dinatriumphosphat, Borax, Natriumsulfit oder Kaliumacetat in h. Lsg. gleichfalls rasch Ringschluß zustande kommt. Ebenso wird aus einer sd., konz. Lsg. des Methylcyanacetylharnstoffs durch Hinzufügen der Alkalisalze schwacher, nicht flüchtiger Säuren nach kurzer Zeit die freie cyclische Verb. abgeschieden; Sulfit, Dicarbonat, Soda oder verd. Alkali, z. B. in Form der isolierten Na-Verb. des offenen Harnstoffs, wirken nicht günstig, da sich bald  $\text{NH}_3$ -Entw. bemerkbar macht, u. die Ausbeute sehr zurückgeht. — Cyanacetylharnstofflsgg. scheiden beim Kochen mit mit den genannten Reagenzien die wl. cyclische Verb. nicht ab. — Der Vermutung, die B. der freien cyclischen Isomeren beruhe auf einer vorübergehenden Salzbildung durch intermediäre Zers. der zugefügten Alkalisalze, widerspricht das Verhalten der offenen und cyclischen Harnstoffe gegen Alkalien. Der offene und cyclische Harnstoff und der offene Methylcyanacetylharnstoff sind in verd., k. Alkalihydroxyden l.; dagegen wird die in konz. KOH abgeschiedene Na-Verb. des cyclischen Cyanacetylmethylharnstoffs durch W. sofort hydrolysiert. Dimethylcyanacetylharnstoff verbindet sich auch mit konz. NaOH nicht. Durch  $\text{NH}_3$ , Soda oder eine Suspension von MgO wird keiner der Cyanacetylharnstoffe deutlich gelöst. Bei Zugabe von  $\text{NH}_3$  oder MgO zur h. Lsg. der offenen Harnstoffe scheidet sich aber nach kurzer Zeit beim Methyl- und Dimethylderivat die freie cyclische Verb. ab; beim Harnstoffderivat läßt sich eine Umwandlung durch die Nitrosork. erkennen. — Dieses Verhalten zeigt eine gradweise abgestufte Übereinstimmung mit der ange deuteten Einw. der Alkalisalze schwacher Säuren. Cyanacetylmethylharnstoff wird selbst durch das ganz neutrale Natriumnitrit umgelagert. Stets kann das Reagens, namentlich  $\text{NH}_3$  u. MgO in geringerer als äquivalenter Menge angewendet werden. Diese Tatsache, sowie die erforderliche höhere Temperatur zeigen, daß eine intermediäre Salzbildung, wie sie bei der Einw. von konz. Lauge erfolgt, im vorliegenden Falle ausgeschlossen ist, und daher auch bei der TRAUBE'schen Methode nicht die angenommene Rolle spielen kann. — Des weiteren ergab sich, daß Cyanacetylharnstoff durch molekulare Mengen freien Alkalihydroxyds ( $1/10$ -n.) in der Kälte sehr leicht vollständig verseift wird.  $\text{NH}_3$  u. MgO bewirken beim Erhitzen größtenteils Verseifung; doch tritt zum Teil Umlagerung ein. Weniger rasch erfolgt beim Methylderivat bei Zimmertemperatur die Spaltung; in der Wärme tritt auch hier neben 80% Verseifung teilweise Umlagerung ein.  $\text{NH}_3$  sowie MgO wirken beim Erwärmen stark umlagernd, während Verseifung nur in untergeordnetem Maß eintritt. — Von diesen beiden, als unabhängig nebeneinander erkannten Rkk., Verseifung und Ringschließung, erfolgt die erste beim Cyanacetylharnstoff leichter als bei seinen Alkylderivaten, die zweite umgekehrt leichter bei letzteren. Arbeitet man nicht nach TRAUBE mit konz., überschüssigem Alkalihydroxyd, so ist beim Harnstoff- und Methylharnstoffderivat stets Erhitzen nötig. Hierdurch aber wird die Geschwindigkeit der Verseifung so gesteigert, daß daneben eine Umlagerung



überhaupt nicht mehr (Harnstoff) oder nur in untergeordnetem Maße (Methylharnstoff) eintreten kann. Je mehr die Geschwindigkeit der Umlagerung gegenüber der Verseifung wächst, desto leichter gelingt es, mit ganz schwach alkalischen, selbst neutralen Agenzien die Rk. zu bewirken. Falls diese Rk. im Grunde dieselbe ist, wie die Einw. von Natriumäthylat auf Cyanessigsäureester, bezw. -nitril u. die verschiedenen Harnstoffderivate, so wird man zur Erklärung des Umlagerungsmechanismus genötigt sein, zunächst an die Additionsfähigkeit der Nitrilgruppe zu denken, die in diesem Fall nicht nur Natriumäthylat, sondern auch in wss. Lsg. die verschiedenen alkal. Agenzien zu addieren imstande sein müßte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 532—40. 22/2. [24/1.] Berlin. Wiss. Privatinstitut v. Dr. PAUL HOERING.)  
JOST.

L. Bouveault und R. Locquin, *Synthesen mit Hilfe der Adipinsäuremethyl- und -äthylester*. Cyclopentanoncarbonsäuremethylester, aus Adipinsäuremethylester und Natriumamid in Gegenwart von Ä. oder Bzl., farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch,  $K_{p_{10}}$ . 105°,  $D_4^0$ . 1,145; Semicarbazon, Krystalle, F. 167°. — *Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester*, aus der Na-Verb. des Cyclopentanoncarbonsäureesters und  $CH_3J$  in der Kälte,  $K_{p_{15}}$ . 105—106°,  $D_4^0$ . 1,103, unl. in den Alkalien, bildet keine Kupferverb.; Semicarbazon, Blättchen, F. 187°. —  $\alpha$ -Methyladipinsäuremethylester, aus Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester und Na-Methylat in Ggw. von Holzgeist,  $K_{p_{10}}$ . 112—114°,  $D_4^0$ . 1,054; Diamid, weiße, wl. Krystalle, F. 186,5°. —  $\gamma$ -Methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester, aus  $\alpha$ -Methyladipinsäuremethylester und Na-Amid,  $K_{p_{10}}$ . 113—114°; Semicarbazon, F. 118°. Die Isopropylierung dieses Esters ist eine unvollkommene und von einer teilweisen Ringöffnung begleitet.

$\alpha$ -Methyladipinsäureäthylester, aus  $\alpha$ -Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester und Na-Äthylat,  $K_{p_{15}}$ . 132—134°,  $D_4^0$ . 1,010. —  $\gamma$ -Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester, aus dem  $\alpha$ -Methyladipinsäureester und Na-Amid, farblose Fl.,  $K_{p_{13}}$ . 105°,  $D_4^0$ . 1,057; Semicarbazon krystallisiert nicht. —  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{10}}$ . 123—124°, zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in  $K_2CO_3$ , A. und Methylisopropylcyclopentanon, Fl. von campherartigem Geruch,  $K_p$ . 181°, identisch mit Dihydrophoron; Semicarbazon, F. 210°; Oxim, Fl.,  $K_{p_{12}}$ . 127°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäureäthylester, aus dem  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester u. Na-Äthylat in Ggw. von absol. A. bei 150°,  $K_{p_{14}}$ . 144—146°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure, Krystalle aus Bzl. oder verd. Ameisensäure, F. 110—111°,  $K_{p_{11}}$ . 215—220°, krystallisiert langsam und unvollständig.

$\alpha$ -Isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{17}}$ . 141—143°, schwer rein zu erhalten; Semicarbazon, F. 141—142°. Liefert bei der Verseifung durch alkoh. Kalilauge  $\alpha$ -Isopropyladipinsäure, F. 66—67°,  $K_{p_{11}}$ . 222°, neben etwas  $\alpha$ -Isopropylcyclopentanon, Fl. von ziemlich angenehmem, campherartigem Geruch,  $K_p$ . 174°; Semicarbazon, F. 200—201°, wl. in absol. A.  $\alpha$ -Isopropyladipinsäureäthylester,  $K_{p_{17}}$ . 148—149°,  $D_4^0$ . 0,9876. —  $\gamma$ -Isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester, aus dem  $\alpha$ -Isopropyladipinsäureäthylester und Na-Amid,  $K_{p_{14}}$ . 132—136°,  $D_4^0$ . 1,028. —  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -isopropylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{12}}$ . 128—129°,  $D_4^0$ . 1,027. — Neutraler Acetol- $\alpha$ -methyladipinsäureester (LOCQUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1274; C. 1904. II. 93),  $K_{p_{12}}$ . 230°; Disemicarbazon, F. 157—160° unter Zers., wl. — Neutraler Acetol- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäureester,  $K_{p_{12}}$ . 230°; Disemicarbazon, F. 162° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 138—39. [20/1.\*])

DÜSTERBEHN.

L. Bruner u. J. Dluska, *Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols*. Die Vff. haben den zeitlichen Verlauf der Einw. des Broms auf Toluol, sowohl mit



Rücksicht auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges, wie auch auf die B. der isomeren Substitutionsprodd. untersucht. Die betreffenden Verss. wurden in der früheren Art u. Weise (BRUNER, Ztschr. f. physik. Ch. 41. 514; C. 1901. II. 160; 1902. I. 1311; 1902. II. 925) in zugeschmolzenen Röhren beim Lichtabschluß ausgeführt. Die verbrauchten Brommengen wurden titrimetrisch u. das sich bildende Benzylbromid durch Fällen desselben mit  $\text{AgNO}_3$  bestimmt.

Die Bromierung des Toluols wurde in genügender Verdünnung als monomolekulare Rk. erkannt; die beiden Nebenrkk.: Kern- u. Seitensubstitution erwiesen sich als unabhängige, nicht gekoppelte Rkk. In konz. Lsgg. entsprach der Verlauf einer katalytisch stark verzögerten Rk. Den hemmenden Einfluß übte der sich bildende HBr, welcher mit Brom Tribromwasserstoffsäure bildet u. somit die Konzentration des freien Br vermindert. Auch wird die Verteilung des Br auf den Benzolkern u. die Seitenkette derart durch seine Konzentration beeinflußt, daß mit steigender Verdünnung die Benzylbromidbildung zunimmt. Bei großen Verdünnungen wird aber das Verhältnis zwischen gebildetem Benzylbromid u. den Bromtoluolen ziemlich konstant.

Die Verteilung des Br auf beide Nebenrkk. wurde bei 0, 10, 35, 45, 58,5 und teilweise auch bei 74° studiert u. ihr Verhältnis von einer bestimmten Verdünnung aus von der Konzentration unabhängig gefunden. Demnach konnten die Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenrkk. berechnet werden. Sie erwiesen sich ganz verschieden: Die Kernsubstitution hatte einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der in dem am genauesten untersuchten Temperaturgebiete von 10—35° nur 1,3—1,5 betrug. Die Seitensubstitution zeigte einen bedeutend größeren Temperaturkoeffizienten, der meistenteils über 4 lag. Bei höheren Temperaturen tritt in dem monomolekularen Verlauf der Rk. eine Störung in dem Sinne ein, daß die Geschwindigkeitskonstanten stark aufsteigen. Bei 45° war die Reaktionsgeschwindigkeit in verd. Lsgg. größer als in konz., was mit der reinen Fassung des Massenwirkungsgesetzes unvereinbar ist.

Weiter haben Vf. den katalytischen Einfluß des Jods (eigentlich des Jodbromids) auf die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Bromverteilung untersucht u. fanden, daß die Kernsubstitution durch Bromjod beschleunigt wird, und zwar nimmt die Geschwindigkeit der katalysierten Rk. dem Quadrate der HBr-Konzentration proportional zu. Bei niederen Temperaturen gilt diese Gesetzmäßigkeit in ziemlich weiten Konzentrationsgrenzen, aber schon bei 35° versagt sie. Der Temperaturkoeffizient der katalysierten Rk. erwies sich auffallend klein, in dem Temperaturintervall 0—25° betrug er ca. 1,0—1,2.

Die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenrkk. in Verbindung mit der außerordentlichen photochemischen Empfindlichkeit der Seitenkettensubstitution führten Vf. zu der Annahme, daß die Seitenkettensubstitution vorwiegend durch Brommolekel, dagegen die Kernsubstitution durch die reaktionsfähigeren freien Bromatome (Ionen) bewirkt wird. Wäre diese Annahme richtig, dann müßte in nichtionisierenden Lösungsmitteln das Verhältnis der beiden Nebenreaktionen unverändert bleiben, dagegen in ionisierenden die Kernsubstitution vorwalten. Tatsächlich zeigte es sich auch, daß in Tetrachlorkohlenstofflsgg. sowohl der monomolekulare Reaktionstypus, wie auch die Verteilung des Broms bei allen untersuchten Temperaturen (25—45°) unverändert blieb. Dabei war die Geschwindigkeitsverminderung der Verminderung der Toluolkonzentration annähernd proportional. In Nitrobenzollsgg. dagegen war der ganze Reaktionsverlauf total verändert. Aus einer monomolekularen wurde die Rk. annähernd trimolekular u. in den Reaktionsprodd. ließ sich bei 25—35° kein Benzylbromid nachweisen; bei 74° wurde seine Ausbeute von 100% auf ca. 19% heruntergedrückt. Das Vorwalten der Kernsubstitution in Nitrobenzollsgg. kann nur damit zusammenhängen, daß in



diesem Lösungsmittel sowohl Brom wie auch Tribromwasserstoffsäure in Bromionen dissoziiert werden (siehe folgendes Ref.).

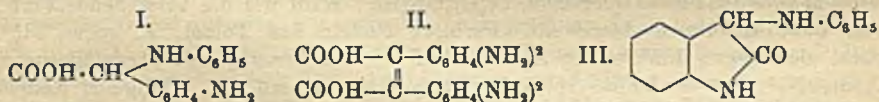
Zum Schluß haben Vf. noch die seitensubstituierende Photobromierung des Toluols in verschiedenen Lsgg. qualitativ untersucht. Träge, assoziierende Lösungsmittel wirkten günstig auf die Photobromierung, dagegen dissoziierende Medien, wie Nitrobenzol, Amylalkohol u. Essigsäure, hatten dieselbe in höchstem Grade gehemmt. Optische Schutzwirkungen wurden dabei nicht beobachtet. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 691—730. 24/2. 1908. [8/7. 1907.] Krakau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

L. Bruner, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzollösungen.* Die Eigentümlichkeiten des Bromierungsvorganges des Toluols in Nitrobenzollösungen (siehe vorstehendes Ref.) hatten den Vf. veranlaßt, die elektrolytische Leitfähigkeit des Broms in diesem Lösungsmittel zu untersuchen. Aus den vorläufigen, in dieser Richtung angestellten Verss. ergab sich, daß sowohl Brom, wie auch Jod in Nitrobenzol eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit aufweisen, die jedoch bedeutenden zeitlichen Veränderungen unterworfen ist. In Tetrachlorkohlenstoff ergab Brom keine meßbare Leitfähigkeit, u. ebenso Jod in Toluollösungen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 731—38. 24/2. 1908. [8/7. 1907.] Krakau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Gustav Heller, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe.* (Zweite Mitteilung.) Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung der früher (LIEBIGS Ann. 332. 247; C. 1904. II. 698) mitgeteilten Verss. Die einfachste Rk. zwischen Dichloressigsäure und aromatischen Basen, die B. der Verb.  $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , ist bisher nicht beobachtet worden, vielmehr tritt stets Umlagerung ein. Halbseitige Umlagerung zur Verb. I. erfolgt wahrscheinlich bei *o*-Toluidin und *m*-Xylidin-1,2,3; beiderseitige Umlagerung zur Verb.  $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$  ist beim *p*-Xylidin nachgewiesen. Bei Anilin, *m*-Toluidin u. *o*-Xylidin-1,2,3 entsteht wahrscheinlich zuerst  $\text{COOH}\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , und dieser Körper liefert dann durch Umlagerung die Verb. II. Mit *p*-Toluidin, *m*-Xylidin-1,3,4, *m*-Xylidin-1,3,5 und *o*-Xylidin-1,2,4 entsteht dagegen zuerst  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , und dies liefert durch HCl-Abspaltung die Verb. III.

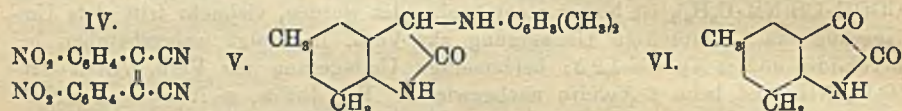


Experimenteller Teil. *Stilbendicarbonsäureanhydrid.* Aus Dicyanstilben mit 10 Tln. Eg. und  $1\frac{1}{2}$  Tln. konz. Salzsäure bei  $185^\circ$  im Rohr (5—6 Stunden). Krystalle aus A. u. W., F.  $157^\circ$ . Nitriert man diese Verb. mit eisgekühlter, farbloser  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52), so entsteht ein nicht einheitliches Prod., das sich nicht zerlegen läßt, aber nach der Oxydation vorwiegend *p*-Nitroverb. und daneben *o*-Nitroverb. enthält und bei der Reduktion *p,p*-Diaminostilbendicarbonsäure liefert. Die noch nicht bekannte *m,m*-Diaminostilbendicarbonsäure wurde auf folgendem Wege erhalten. *m*-Nitrobenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . Aus 10 g *m*-Nitrobenzylchlorid mit 45 g A. und 2 g KCN in 4 g W. bei  $50-60^\circ$ . Krystalle aus Ä. + Lg., F.  $61-62^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., sl. in Chlf., wl. in Lg. — *m,m*-Dinitrodicyanstilben,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$  (IV.). Aus einer eiskalten Lsg. von 4,8 g *m*-Nitrobenzylcyanid in 24 g Methylalkohol mit 7,7 g Jod in 25 g Ä. und dann mit 1,6 g Na in 16 g Methylalkohol. Stäbchen oder sechsseitige Plättchen, F.  $233^\circ$ , swl. in h. A., Chlf., Eg., zll. in h. Aceton. — *m,m*-Diaminodicyanstilben,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Aus der Nitroverb. in h. Eg. mit der berechneten Menge Zinnchlorür in konz. Salzsäure.



Orangegelbe, gebogene und verschlungene Fäden aus A., F. 187°, l. in h. Bzl., Chlf., wl. in Lg. — Chlorhydrat. Farblos, wl. in W. — *m,m*-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid,  $C_{16}H_8O_7N_2$ . Aus 1 g *m,m*-Dinitroicyanstilben mit 15 g Eg. und 1,5 g konz. Salzsäure bei 185–190° im Rohr (6 Stdn.). Farblose Nadeln, F. 249 bis 249,5°, wl. in h. A., zll. in h. Aceton u. Eg. — *m,m*-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid,  $C_{16}H_8O_4N_2$ . Aus 1,4 g Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid in W. mit der zur Lsg. nötigen Menge NaOH, durch Reduktion mit 10 g Ammoniak u. Zinkstaub. Gelbes Pulver, swl. in allen Lösungsmitteln, unl. in Salzsäure, l. in Soda. Sintert von 245° an unter Zers. Reduktion der Nitroverb. in saurer Lsg. gelang nicht. — *m,m*-Diaminostilbendicarbonsäureanhydrid,  $C_{16}H_{12}O_4N_2$ . Aus *m,m*-Diaminodicyanstilben mit alkoh. KOH beim Erhitzen. Hellrote Aggregate (aus Äthylenbromid), swl. in fast allen Lösungsmitteln. Ließ sich nicht völlig reinigen. *o,o*-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür *o,o*-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid,  $C_{16}H_8O_4N_2$  (nicht die Diaminoverb vgl. l. c.). Gelbe, unl. Verb. Bis 270° unverändert. — Na-Salz. Gelbe Nadelbüschel. *m*-Toluidin liefert mit Dichloressigsäure anscheinend Diaminodimethylstilbendicarbonsäure und deren Toluidid, doch gelang die Reindarstellung dieser Verbb. nicht.

Einw. von Dichloressigsäure auf *m*-Xylidin-1,3,4 (teilweise mitbearbeitet von P. Leyden). Neutralisiert man 19,5 g Dichloressigsäure mit KOH u. erhitzt mit W., 21 g Natriumacetat und 37,2 g *m*-Xylidin 24 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht *m*-Xylido-2,4-dimethylloxindol,  $C_{18}H_{20}ON_2$  (V.). Schwach fleischfarbene Nadeln aus Toluol. Färbt sich über 220° dunkel, F. gegen 234°, wl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in starker Salzsäure. Die alkoh. Lsg. reduziert ammoniakal.  $AgNO_3$ . — 2,4-Dimethylisatin,  $C_{10}H_8O_2N$  (VI.). 7 g der vorstehenden



Oxindolverb. werden in 140 g Eg. mit 4 g Brom in 25 g Eg. versetzt u. dann erhitzt. Gelbliche Nadeln aus Bzl. Blätter oder Stäbchen aus verd. Eg., F. 243°. Gibt Indopheninrk., wl. in A. und Ä., ll. in Chlf., wl. in Lg., l. in Alkali. — Brom-*m*-xylido-2,4-dimethylloxindol,  $C_{18}H_{19}ON_2Br$ . Wird wie die vorstehende Verb., aber ohne Erwärmen dargestellt. Farblose Nadeln aus Toluol, F. gegen 215°. Färbt sich gegen 185°, wl. in A. und Chlf. — 2,4-Dimethylisatinphenylhydrazon,  $C_{18}H_{18}ON_2$ . Aus der Isatinverb. u. Phenylhydrazin in verd. Eg. Hellgelbe Nadeln aus viel absol. A., F. 272°, wl. in h. Bzl. und Lg., zll. in Chlf.

Dichloressigsäure und *m*-Xylidin-1,3,5 liefert 3,5-Xylido-3,5-dimethylloxindol,  $C_{18}H_{20}ON_2$ . Nadeln aus Äthylenbromid, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 250° unter Rotfärbung. — 3,5-Dimethylisatin,  $C_{10}H_8O_2N$ . Aus 1,4 g Xylidodimethylloxindol in Eg. mit 1,3 g Jod beim Erwärmen. Gelbe Nadeln aus Xylol, F. 238–239°, wl. in h. W., Bzl., zll. in A. Gibt langsam Indopheninrk., doch geht die Farbe nur bis Grün. — 3,5-Dimethylisatinphenylhydrazin,  $C_{18}H_{18}ON_2$ . Aus dem Isatin und essigsäurem Phenylhydrazin in A. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 238–239°, ll. in h. Bzl., Eg.

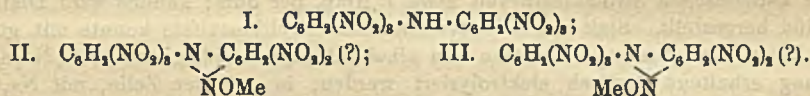
Dichloressigsäure und *p*-Xylidin (teilweise mitbearbeitet von P. Leyden). Diese Verbb. liefern bei gleicher Behandlung Diaminodi-*p*-xylylessigsäure,  $C_{18}H_{22}O_2N_2$  =  $\{(NH_2)(CH_2)_2^{5,6}C_6H_4-\}_2CH \cdot COOH$ . Farblose Krystallkörner, F. 245°. — Chlorhydrat,  $C_{18}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl$ . Feine Nadeln. — Sulfat,  $C_{18}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$ . Feine Nadelchen, wl. in W. — Dibenzoylamino-di-*p*-xylylessigsäure,  $C_{32}H_{30}N_2O_4$  =  $\{[C_6H_5 \cdot CONH(CH_2)_2C_6H_4-\}_2CH \cdot COOH$ . Aus der sodaalkal. Lsg. der Aminosäure mit Benzoylchlorid. Mkr. Nadelchen aus Chlf. + PAe., F. 182–183°, wl. in h. Toluol,



zll. in Eg. und Chlf. — *Di-p-xylylessigsäurediazo-β-naphthol*,  $C_{18}H_{15}O_4N_4 = [(HOC_{10}H_7N_2)(CH_2)_2C_6H_5-]_2CH \cdot COOH$ . Aus 1 g des salzsauren Salzes der Aminosäure mit 2 Mol. Nitrit und Kombinieren der Diazoniumlsg. mit 0,87 g  $\beta$ -Naphthol und 2 g KOH in 20 g Wasser. Es fällt ein scharlachrotes Salz, das mit Mineralsäure zers. wird. Rote, bronzeglänzende Nadeln aus Chlf. + Lg. Erweicht bei ca. 195°, zwl. in A.

In einer Nachschrift polemisiert der Vf. gegen eine kürzlich (S. 456) erschienene Arbeit von OSTROMISLENSKY. (LIEBIGS Ann. 358. 349—73. 29/1. 1908. [15/12. 1907.] Erlangen u. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ. u. Lab. v. BECKMANN.) POSNER.

D. Alexandrow, *Über die Salze und Ester des Hexanitrodiphenylamins*. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 330; C. 1907. I. 880) hat gezeigt, daß Nitrophenole bei der Salz- u. Esterbildung 3 Reihen von Verbb. geben können: 1. Farblose Verbb., welche der Leukoform entsprechen (I.) und gefärbte Syn- u. Antiaciverbb. (III. u. II.). Vf. versucht nun zu zeigen, daß auch andere Pseudosäuren, welche farbige Salze liefern, ähnliche Reihen von Verbb. bilden müssen, z. B. *Hexanitrodiphenylamin*:



In der Tat läßt sich konstatieren, daß die Leukoform der freien Pseudosäure und der Pseudosäureester existiert; weiter konnten zwei Reihen von Salzen dargestellt werden, entsprechend den Syn- und Antiaciformen. Die Repräsentanten der einen Reihe sind von roter, diejenigen der anderen von violetter Farbe. Die Existenz eines gefärbten Esters der Aciform konnte nur auf indirekte Weise ermittelt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1391—95. 29/1. 1908. [11/6. 1907.]

LUTZ.

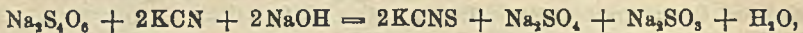
Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, *Über die elektrolytische Darstellung von Disulfiden*. I. Teil. *Dibenzylidisulfid und Diäthylidisulfid*. Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1907. I. 331. — In einer Zelle ohne Diaphragma betrug die Ausbeute an Dibenzylidisulfid gegen 80% der Theorie. Wurde die Thiosulfatverb. in den Anodenraum einer geteilten Zelle gebracht, entstand kein Disulfid; im Kathodenraum wurde die gewöhnliche Ausbeute erhalten. Die B. des Disulfids erfolgt also durch Reduktion an der Kathode unter B. von  $HSO_3^-$ -Ionen nach  $2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3' + 2H \rightarrow (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2 + 2HSO_3'$ . Bei Anwendung der äquivalenten Menge  $Na_2CO_3$  und Pt- oder Pb-Kathoden wurde kein Mercaptan gebildet. Es scheint, daß sich zwei Reste  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot$ , wenn die Bindung der beiden S-Atome im *benzylthioschwefelsauren* Natrium gebrochen ist, miteinander vereinigen, bevor Reduktion zum Mercaptan stattfindet. — Diese Resultate führen zur Formel  $NaO \cdot SO_3 \cdot SC_6H_5$  für *äthylthioschwefelsaures Natrium*, aus welcher die Formel  $NaO \cdot SO_3 \cdot SNa$  für *thioschwefelsaures Natrium* folgt. Die Formel  $(NaO)_2S \leq \begin{smallmatrix} S \\ O \end{smallmatrix}$  von GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1728. 3270; 39. 509; 40. 3614; C. 1905. I. 1524; II. 1620; 1906. I. 893; 1907. II. 1584; vgl. auch S. 921. Der Ref.!) steht mit diesen Resultaten nicht im Einklang und führt zur Formel  $OS(ONa)_2$  für Natriumsulfid statt der allgemein angenommenen Formel  $Na \cdot SO_3 \cdot ONa$ . Die Beobachtungen von GUTMANN lassen sich jedoch ebensogut durch die MENDELEJEWSche Formel für *tetrathionsaures Natrium*,  $NaO \cdot SO_3 \cdot S \cdot S \cdot SO_3 \cdot ONa$ , als durch die GUTMANNsche erklären. Bei Zers. desselben durch Alkalien (Abspaltung von 2 S-Atomen) treten die beiden Reste  $\cdot SO_3 \cdot ONa$  nicht zu Dithionat zusammen,



sondern reagieren höchst wahrscheinlich (vgl. auch FRIESSNER, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 265; C. 1904. I. 1391) nach der Gleichung:



Das erklärt gleichzeitig, warum in GUTMANNs Gleichungen 2 Mol. Alkali nötig sind. Der entstehende freie O oxydiert dann 1 Mol. des entstehenden Natriumsulfits zu Natriumsulfat in:



und die Einw. von trithionsaurem Natrium auf Natriumarsenit in alkal. Lsg. nach:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2 \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_3\text{AsSO}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  steht auch im Einklang mit der Formel  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$  für trithionsaures Natrium.

Experimenteller Teil. Einzelheiten siehe im Original. — Es wurde eine konz. wss. Lsg. (5 g in 30 ccm W.) von  $\text{Na} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , in welcher eine äquivalente Menge (3,16 g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgelöst war, bei 60–70° und mit 50% mehr als der theoretischen Stromdichte (theoretisch 0,593 Ampèrestunden) elektrolysiert mit einer kathodischen Stromdichte von etwa 1 Amp. per qdm; ähnlich wird Diäthyl-disulfid hergestellt. Statt des isolierten Natriumbenzylthiosulfats konnte mit guten Resultaten auch das beim Erhitzen von alkoh. Benzylchloridlsg. mit wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erhaltene Gemisch elektrolysiert werden, in geteilter Zelle, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Anodenflüssigkeit. Ausbeute 80% der Theorie bei beständigem Rotieren der Kathode bei Dibenzyl-disulfid, 50% bei dem Gemisch von Äthyljodid und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — *Benzyl-disulfid*, Krystalle (aus A.), F. 171°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 263. 3/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 2021–31. Dez. 1907. Chem. Dep. Munic. Techn. School. Birmingham.) BLOCH.

H. Gorke, *Über die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelösungen und die Beweglichkeit des H-Ions*. Es wird die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelsgg. bis zu sehr großen Verdünnungen gemessen und die durch geringe Verunreinigungen (z. B. aus dem Glas) hervorgerufene schwache Alkalität des verwendeten Leitfähigkeitswassers jedesmal analytisch bestimmt und entsprechend in Rechnung gesetzt. Die Best. dieser äußerst geringen Mengen von Alkali geschieht, indem zu einer Probe so viel von einer gewogenen Menge einer konz. S. zugesetzt wird, daß der Neutralitätspunkt erreicht wird. — Die Messung der Leitfähigkeiten der *Pikrinsäurelsgg.* selbst geschah sehr sorgfältig u. unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln. Es werden Konzentrationen von  $m = 0,05$  bis  $m = 0,001$  bei 0, 18 und 25° gemessen. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ergibt sich graphisch u. nach der KOHL-RAUSCHSchen Formel:  $\Lambda_0 - \Lambda = P\sqrt{m}$  bei 18° zu 346; bei 25° zu 384.  $P$  der obigen Formel ist bei 18° 221,4; bei 25° 236. Dem OSTWALDSchen *Verdünnungsgesetz* folgen die Zahlen durchaus nicht, woraus wieder zu schließen ist, daß bei starken Elektrolyten, wie Pikrinsäure, die Leitfähigkeit kein Maß für den Dissoziationsgrad ist.

Messungen der Leitfähigkeiten von Lsgg. von *Natriumpikrat* in dem gleichen Konzentrationsbereich ergeben für den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei 18° 69,5, bei 25° 81,8. Danach beträgt die Beweglichkeit des *Pikrations* bei 18° 26, bei 25° 30,7. Aus diesen und den Werten für Pikrinsäure ergibt sich die Beweglichkeit des *Wasserstoffions* bei 18° zu 320, bei 25° zu 353, der Temperaturkoeffizient also zu 0,0148. Diese Werte stellen einen unteren Grenzwert dar, und der maximale Fehler beträgt ca. 1%. Gegenüber den anderen Messungen anderer Autoren zeigen die Messungen des Vfs. erhebliche Abweichungen; die erhaltenen Werte sind etwa 3% niedriger als die von NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik.



Ch. 43. 49; C. 1903. I. 912) bestimmten. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 495—502. 21/1. Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) BRILL.

J. Bougault, *Einwirkung von nascierender unterjodiger Säure (Jod und Natriumcarbonat) auf einige Säuren der allgemeinen Formel  $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$  ( $R = C_6H_5$ , mehr oder weniger substituiert).* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 398; C. 1906. II. 1117.) Die ungesättigten SS., deren Doppelbindung sich in  $\beta, \gamma$ - oder  $\gamma, \delta$ -Stellung befindet, liefern bei der Einw. von Jod auf die wss. Lsg. ihrer Alkalisalze jodierte Lactone. In Ggw. von überschüssigem  $Na_2CO_3$  nimmt nun, wie Vf. gefunden hat, die Lactonbildung in dem Maße ab, wie der Sodaüberschuß steigt, um schließlich gleich Null zu werden. So geht die *Phenylisocrotonsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , bei der Einw. von Jod auf die stark verd., wss. Lsg. in Ggw. von überschüssiger Soda in *Benzoylacrylsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$ , über. Durch alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. wird die Benzoylacrylsäure (v. Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 885) zu Benzoesäure und Oxalsäure oxydiert, durch Na-Amalgam zu *Phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure*,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , reduziert. HBr und HCl liefern Additionsprodd. vom F. 119, bzw. 114°, von denen das erstere durch Zn und Essigsäure zu *Benzoylpropionsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , reduziert wird. — *p*-Methoxyphenylisocrotonsäure liefert unter den gleichen Bedingungen eine gelbe, wasserfreie S. vom F. 131°, in der die *p*-Methoxybenzoylacrylsäure vorliegen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 140—42. [20/1.\*]) DÜSTERBEHN.

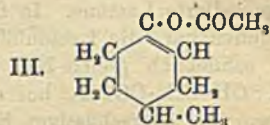
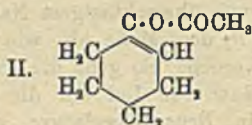
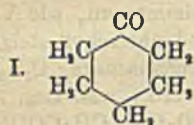
A. Faworski u. J. Borgman, *Zur Frage über isomere Umwandlungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1218—32. — C. 1908. I. 363.) LUTZ.

C. Mannich und V. H. Hâncu, *Über die Tautomerie cyclischer Monoketone.* Während gewisse cyclische Tri- und Diketone, z. B. Phloroglucin und Dihydroresorcin, leicht desmotrop reagieren, ist die Neigung zum *Übergang in die Enolform* bei den *cyclischen Monoketonen* nicht sehr groß; doch ist Vffn. bei der Fortführung der Verss. MANNICHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1594; C. 1906. II. 48) über die Tautomerisation des Cyclohexanon der Nachweis gelungen, daß beim andauernden *Erhitzen mit Säureanhydriden* alle einkernigen Ketone — wenigstens bis zu einem bestimmten Betrage — in Enolester übergehen. Hierzu bedurfte es in den meisten Fällen allerdings einer recht energischen Einw., und auch dann überstieg die Ausbeute nur beim Cyclohexanon selbst 50%, während sie bei dessen Methylderivaten, sowie beim Menthon nur annähernd diesen Betrag erreichte u. beim Cyclopentanon und Cycloheptanon sehr erheblich zurückblieb. Bei aliphatischen Ketonen war dagegen durch Erhitzen mit Säureanhydriden überhaupt keine Umwandlung in die Enol-desmotropen zu erzielen. Ebenso erfolglos blieben Verss., aus den cyclischen Monoketonen durch Behandeln mit Methyljodid, Dimethylsulfat oder Diazomethan, Äther der entsprechenden Enole zu gewinnen. — Der *Campher*, der ein Doppelringssystem enthält, reagiert mit Säureanhydriden überhaupt nicht. — Beim *Verseifen der Enolester* wurden die ursprünglichen Ketone zurückerhalten; die Oxydation der Ester mit  $KMnO_4$  in schwach alkal. Lsg. ergab, wie bei den Ketonen selbst, zweibasische SS.  $HOOC \cdot (CH_2)_x \cdot COOH$  (vgl. hierzu auch das folgende Ref.). — Die in den Estern anzunehmende Doppelbindung ließ sich weder mit Brom, noch mit Bromwasserstoff scharf nachweisen: im ersteren Fall wurde die Chlf.-Lsg. des Halogens zwar rasch entfärbt, doch trat schon, bevor 2 Atome Halogen aufgenommen waren, lebhaft Entw. von HBr ein; die Einw. letzterer S. auf die Enolester bestand im wesentlichen in einer Verseifung, worauf sich dann zwei (oder wahrscheinlich auch mehr) Mol. des regenerierten Ketons miteinander kondensierten.

Aus 30 g Cyclohexanon (I), 90 g Acetanhydrid u. 18 g Natriumacetat wurden

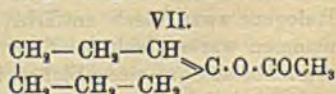
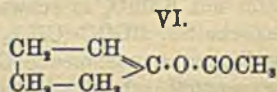
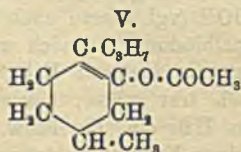
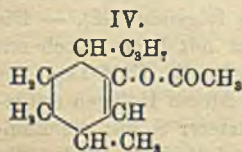


durch 50-stdg. Kochen 20,2 g *Cyclohexen-(1)-olacetat-(1)* (II.) als angenehm frucht-  
ätherartig riechendes Öl erhalten, das bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  *Adipinsäure*,  $\text{HOOC} \cdot$   
 $(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$ , lieferte und bei der Behandlung mit  $\text{HBr}$  in Eg. in das schon von  
WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2965; 40. 70; C. 97. I. 320; 1907. I. 562)  
u. MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 157; C. 1907. I. 563) auf anderem Wege  
dargestellte Keton  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  übergang. — 20 g *p-Methylcyclohexanon* ergaben, auf  
dieselbe Weise wie das niedere Homologe acetyliert, 11 g *1-Methylcyclohexen-(3)-ol-*  
*acetat-(4)* (III.); fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 191–192°; bei der Oxydation



mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht  $\beta$ -*Methyladipinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . — Bei der Einw. von  $\text{HBr}$  in  
Eg. verloren 2 Mol. Keton 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  unter B. eines Ketons  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  vom Kp<sub>13</sub>.  
157–159°. — *Oxim*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}$ . Krystalle, sintert bei 155° und ist bei 164° völlig  
geschm. — Aus 10 g *o-Methylcyclohexanon* wurden 5 g *1-Methylcyclohexen-(1- oder*  
*-2)-olacetat-(2)*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ , erzielt; angenehm riechende Fl.; Kp. 185–186°. — Die  
gleiche Ausbeute wurde bei der Darst. des *1-Methylcyclohexen-(2- oder -3)-olacetats*  
aus dem *m-Methylcyclohexanon* erreicht; angenehm riechende Fl., Kp. 195–196°.

Will man aus dem *Menthon* eine 50%ig. Ausbeute an *1-Methyl-4-methoxyethyl-*  
*cyclohexen-(2- oder -3)-olacetat* (IV., bzw. V.) erhalten, so muß man mit der drei-  
fachen Menge Essigsäureanhydrid 50 Stdn. im Rohr auf 240° erhitzen. Die Haupt-  
menge des Acetats ist dann in der Fraktion von 220–222° enthalten, aus der noch  
beigemischtes *Menthon* in Form seines Semicarbazons entfernt wird. Das Enol-  
acetat ist ein angenehm, aber nur schwach und nicht menthonartig riechendes Öl;  
Kp<sub>11</sub>. 98°. Bei Anwendung eines *l-Menthons* mit  $[\alpha]_D = -22,4^\circ$  drehte der Ester  
im 2-cm-Rohr  $+13,3^\circ$  und lieferte bei der Verseifung mit alkoh. Kali ein nun-  
mehr ziemlich stark rechtsdrehendes *Menthon* mit  $[\alpha]_D = +1,54^\circ$  im 2-cm-Rohr;  
diese Umkehrung des Drehungsvermögens entspricht der Erfahrung, daß natür-  
liches *l-Menthon* bei der Behandlung mit  $\text{SS}$ . allmählich in die *d*-Modifikation über-  
geht, und bringt den experimentellen Beweis für die Hypothese BECKMANN'S, daß  
hierbei die Enolform des Ketons als Zwischenprod. auftreten dürfte. — Mit Benzoe-  
säureanhydrid ist das *Menthon* noch weit schwerer zu enolisieren: Nachdem 10 g  
Keton mit 10 g Anhydrid 2 Tage im Rohr auf 250° erhitzt worden waren, ließen  
sich aus dem Prod. nur 1,5 g *1-Methyl-4-methoxyethylcyclohexen-(2- oder -3)-olbenzoat*,  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , gewinnen; ölige Fl. von schwachem Geruch; Kp<sub>30</sub>. 200–202°. — 20 g  
*Cyclopentanon* lieferten nach 50 stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Acet-  
anhydrid auf 180° nur 3,5 g *Cyclopenten-(1)-olacetat-(1)* (VI.); eigentümlich, nicht  
unangenehm riechendes Öl, Kp. 156–158°; wird von  $\text{KMnO}_4$  zu *Glutarsäure* oxy-  
diert. — Ebenso gering (1,5 g aus 12 g) war die Ausbeute an *Cyclohepten-(1)-olacetat*  
(VII.), als *Suberon* mit Essigsäureanhydrid 50 Stdn. auf 175° erhitzt wurde; das  
Prod. besaß einen erfrischenden Geruch und sd. bei 194–196°.



Als 10 g *Cyclohexanon* mit 20 g *Propionsäureanhydrid* 50 Stdn. erhitzt, dann



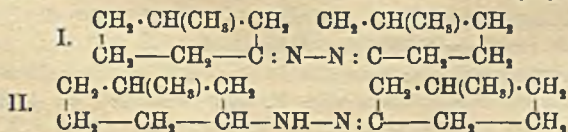
das unverbrauchte Anhydrid durch Schütteln mit Ammoniak unter Eiskühlung zerstört und unverändertes Keton mit Natriumdisulfid abgeschieden wurde, ergaben sich 2 g *Cyclohexen-(1-ol)-(1-)propionat*,  $C_9H_{14}O_2$ , als fruchtätherartig riechende, bei 195—197° sd. Fl. — Besondere Schwierigkeiten machte die Isolierung des mit Buttersäureanhydrid erhaltenen *Cyclohexen-(1-ol)-(1-)butyrats*,  $C_{10}H_{16}O_2$  (fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 214—216°), da das Fettsäureanhydrid von W. nur langsam angegriffen, der Enolester von Alkalien aber leicht verseift wird; das mit  $NaHSO_3$  geschüttelte und mit  $Na_2CO_3$  gewaschene Prod. gab schließlich eine Fraktion vom Kp. 210—220°, aus welcher der Rest des Buttersäureanhydrids durch 1 Min. langes Kochen mit der 10-fachen Menge 7%ig. NaOH entfernt wurde. — Aceton, das mit *Essigsäureanhydrid* 2 Tage auf 220—240° erhitzt worden war, hatte sich partiell zu *Mesityloxyd* kondensiert, während sich die B. eines Enolacetats nicht nachweisen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 564—75. 22/2. [12/2.] Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. Mannich und V. H. Hâncu, *Über die Darstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanol*. Für die Darst. von Adipinsäure,  $HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$ , ist von MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1595; C. 1906. II. 48) das Tetrahydrophenolacetat (Cyclohexenolacetat, vgl. das voranstehende Ref.) und von ROSENLEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2202; C. 1906. II. 420) das Cyclohexanon empfohlen worden; Vf. zeigen nun, daß auch das ebenfalls von POULENC FRÈRES zu beziehende *Cyclohexanol (Hexahydrophenol)*,  $C_6H_{11} \cdot OH$ , für den gleichen Zweck gut brauchbar ist. Man löst 120 g kryst. Soda in 1 l W., gibt 60 g des Carbinols u. dann unter häufigem Umschütteln 270 g  $KMnO_4$  in 5 l W. allmählich hinzu; nach 5 Tagen wird abfiltriert, das auf 500 ccm eingeeengte Filtrat mit HCl neutralisiert und noch mit 120 g 38%ig. HCl vermischt. Es scheiden sich dann 71 g (= 80% der Theorie) Adipinsäure in Krystallen ab, die nach dem Auswaschen mit W. bereits den richtigen F. besitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 575. 22/2. [12/2.] Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

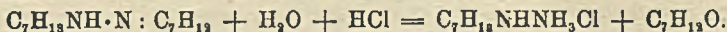
N. Kishner, *Über den Übergang des Azins des Methylcyclohexanons (1,3) in Methylcyclohexylhydrazin*. Als Ausgangsmaterial diente Methylcyclohexanon von SCHIMMEL & Co. vom Kp<sub>770</sub>. 170—172° und  $\alpha = +1,52^\circ$  im 10 cm-Rohr. Das Ketazin wurde durch Einw. einer 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat (45 g) auf das Keton (40 g) dargestellt. Nach 6 Stdn. scheidet man das Azin des Methylcyclohexanons,  $C_{14}H_{24}N_2$  (I), durch Sättigen der Fl. mit KOH ab; gelbliches Öl vom Kp<sub>134</sub>. 230°, Kp<sub>100</sub>. 220°, Kp<sub>31</sub>. 187°;  $\alpha$  für ein 10 cm-Rohr =  $-50,42$ — $-51,22^\circ$ . In W. ist es wl., in verd. HCl l.; in dieser Lsg. findet beim Erhitzen ein glatter Zerfall der Verb. in Methylcyclohexanon u. Hydrazinchlorhydrat statt. Jedoch zeigt dieses Keton merkwürdigerweise ein größeres Drehungsvermögen als das Ausgangsmaterial:  $\alpha = +12,20^\circ$  (für 10 cm Rohrlänge); Kp<sub>733</sub>. 169,5°; der Vf. meint, daß eine „Belebung“ des Drehungsvermögens eintritt. Das Ketazin läßt sich leicht durch metallisches Natrium in absolutem A. zum Methylcyclohexylhydrazon



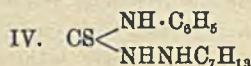
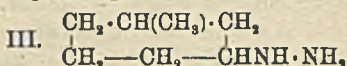
des Methylcyclohexanons (II.) vom Kp<sub>90</sub>. 214° reduzieren;  $\alpha = -26,54^\circ$  (für 10 cm). Die Konstitution der Verb. wird dadurch bewiesen, daß diese beim Erhitzen mit verd. SS. leicht in Methylcyclohexanon und das Salz des  $\alpha$ -Methylcyclohexylhydrazins (III.) zerfällt. Nebenher entsteht bei der Reduktion des Azins noch Amino-methylcyclohexan vom Kp. 154—155° und  $\alpha = -1,70^\circ$  (bei 10 cm). — Beim Zers.



von 20 g des Hydrazons  $C_7H_{13}NHN : C_7H_{13}$  durch verd. Salzsäure in der Siedehitze erhält man 10 g des ursprünglichen Ketons u. 11 g Methylcyclohexylhydrazin (1,3) vom  $K_{p780}$ . 209,5—210,5°;  $D_{20}^{20}$ . 0,9274;  $n^{20} = 1,4786$ ;  $[\alpha]_D = -9,66^\circ$ :



Das Hydrazin ist eine farblose, bei  $-20^\circ$  erstarrende Fl., die in W. ll. ist, ammoniakalische Silberlsg. reduziert u. sich unter Abspaltung von N an der Luft überaus leicht oxydiert. Ein krystallinisches Salz konnte mit  $H_2SO_4$ , nicht jedoch mit HCl erhalten werden. Mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base unter Wärmeausscheidung, weniger leicht mit Menthon. — Mit Phenylsenföl ist leicht eine ent-



sprechende Verbindung  $C_{14}H_{21}N_2S$  (IV.) in Täfelchen vom F.  $135^\circ$  zu erhalten. In Chlf. ist  $[\alpha]_D = -17,66^\circ$  für  $c = 3,767$  und  $l = 10$  cm. — Die Oxydation der Base durch Kaliumferricyanid geht schon in der Kälte unter Stickstoffausscheidung vor sich; es entsteht *Methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}$ , vom  $K_{p753}$ .  $101^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$ . 0,7714 und  $n^{20} = 1,4228$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 1240—45. 29/1. 1908. [29/7. 1907.] Tomsk. Technol. Inst.) LUTZ.

N. Kishner, *Über Menthazine*. Bei der Einw. von  $Ag_2O$  auf d-Brommenthylamin,  $C_{10}H_{19}NBr$ , erhielt der Vf. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 897; C. 1900. I. 653) das Menthazin,  $C_{10}H_{18} : N : N : C_{10}H_{18}$ , vom F.  $51^\circ$ ; ein Menthazin vom gleichen F. konnte aus l-Menthon nach der Methode von CURTIUS dargestellt werden. Bei näherem Studium dieser Rk. zeigte es sich, daß bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Menthon unter gewissen Bedingungen noch ein anderes isomeres Menthazin vom F.  $83,5^\circ$  entsteht, das sich vom ersten durch den Charakter des Drehungsvermögens unterscheidet. Während das niedrigschmelzende Produkt Linksdrehung zeigt, weist das hochschmelzende das entgegengesetzte optische Verhalten auf. Die beiden Verbb. sind jedoch keine optischen Antipoden, da die Größe der beiden Winkel verschieden ist.

Das l-Menthazin. l-Menthazin reagiert mit dem gleichen Volumen 50%igen Hydrazinhydrats nur allmählich unter Ausscheidung einer öligen Fl., in welcher sich allmählich Krystalle von l-Menthazin bilden; lange farblose Nadeln vom F.  $51^\circ$  (aus  $CH_2OH$ ) und  $[\alpha]_D = -107,68^\circ$  bei  $C = 5,024$  in Alkohol. Unter Einw. von verd. Mineralsäuren zerfällt die Verb. in Menthon und Hydrazinsalz.

Das d-Menthazin. 1. 30 g l-Menthon, 10 g 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat und 40 g BaO werden 3 Tage lang bei  $100^\circ$  erhitzt. Es resultierte eine grünlichgelbe Fl., aus der sich beim Stehen ein d-Menthazin vom  $[\alpha]_D = +64,89^\circ$  bei  $C = 3,745$  (in Äthylalkohol) ausschied; farblose Nadeln vom F.  $83-84^\circ$ . Es ist durch verd. Mineralsäuren leicht zu zerlegen. — 2. l-Menthon wird mit dem gleichen Volumen 50%igen Hydrazinhydrats versetzt; zum Ganzen fügt man A. bis zur Lsg. hinzu. Hierauf destilliert man den A. im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand. Es resultiert hauptsächlich d-Menthazin vom F.  $83,5^\circ$ ;  $K_{p19}$ .  $195-197^\circ$  und  $[\alpha]_D = +70,43^\circ$  für  $C = 8,0366$  in Äthylalkohol. — 3. 1 Vol. d-Menthon wird mit 1 Vol. Hydrazin gemischt; man löst in A., destilliert denselben ab und erhält beim Stehen auch ein d-Menthazin vom F.  $83,5^\circ$  und  $[\alpha]_D = +85,27^\circ$  für eine alkoholische Lsg. der  $D_{23}$ . 0,8031 (0,1123 g Substanz auf 1,1867 g A.). Dieser Vers. unterscheidet sich von Vers. 2 dadurch, daß man d-Menthon benutzt, und die Substanz nicht destilliert. — Bearbeitet man l-Menthon, wie in Vers. 3 beschrieben, mit Hydrazinhydrat, so erhält man l-Menthazin vom F.  $51^\circ$ , das sich leichter in A. löst, als das d-Isomere.

Unters. des fl. Prod. der Einw. von Hydrazinhydrat auf l-Menthon.

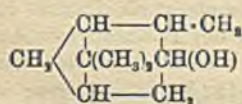


Man erhält bei dieser Rk. außer der krystallinischen Verb. noch bedeutende Mengen einer Fl. Diese wird im Vakuum destilliert. Dabei erhält man 4 Fraktionen, die gut krystallisieren und mit steigendem F. (57—83°) unter gleichen Verhältnissen ein steigendes Drehungsvermögen nach rechts ( $[\alpha]_D = +6,10$  bis  $+66,07^\circ$ ) aufweisen. Aus der Mutterlauge, welche man nach der Abscheidung der Krystalle in diesen Fraktionen erhält, läßt sich ein l-Menthazin vom F. 52—56° und  $[\alpha]_D = 32,36^\circ$  isolieren. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die Destillationsfraktionen aus einem Gemisch des l- u. d-Isomeren des Menthazins bestehen. — Aus dem Vorhergehenden kann man schließen, daß das d-Menthazin sich aus dem l-Menthazin bei der Dest. im Vakuum bildet. Besondere Verss. bestätigen eine derartige Voraussetzung und zeigen, daß nicht die Destillationsoperation an und für sich, sondern die erhöhte Temperatur eine Isomerisation der Verb. bewerkstelligt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1246—50. 29/1. 1908. [29/7. 1907.] Tomsk. Technol. Inst.)

LUTZ.

L. Tschugajew, *Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 1116; **36**. 998. 1253; C. 1904. I. 1347; 1905. I. 93. 525.) Der Vf. hat zunächst gemeinsam mit B. Jesche: „Über die Darstellung des Pinens und die Struktur des Pinocampeols“ gearbeitet. Bis jetzt ist nur eine Rk. bekannt, nach der Pinen auf künstlichem Wege aus seinen Derivaten erhalten werden kann, nämlich die Rk. von WALLACH, welche in der Einw. von Anilin auf das Nitrosochlorid des Pinens besteht. Da der KW-stoff unter dem Einfluß der mannigfachsten Reagenzien leicht einer Umgruppierung seines KW-stoffskelettes unterliegt, so wird man für seine Umwandlung in unmittelbare Derivate und umgekehrt nur solche Rkk. verwenden können, welche erfahrungsgemäß von keiner Isomerisation begleitet sind. Die Vff. verwendeten mit Erfolg die Xanthogenrk., um vom Pinocampeol, welches WALLACH für ein unmittelbares Derivat des Pinens hält, zum Pinen überzugehen.

Als Ausgangsmaterial diente schwach rechtsdrehendes Pinen von SCHIMMEL & Co. u. ein anderes, aus russischem Terpentinöl herausfraktioniertes Präparat vom Kp. 155 bis 160°. Der KW-stoff wird zunächst durch Einw. von Äthylnitrit und HCl in essigsaurer Lsg. in das Nitrosochlorid übergeführt, aus dem man nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **268**. 198; C. **92**. I. 942) mittels Natriumalkoholat Nitrosopinen erhält. Seine Reinigung wird am besten durch Dest. im Wasserdampfstrom ausgeführt. Die Reduktion des Oxims mit Eg. und Zinkstaub führt zum Amin und nebenher auch teilweise zum Pinocamphon. Weitere Behandlung der letzteren Verb. mit Na in A. gibt Pinocampeol vom Kp<sub>10</sub>. 100°. Der Alkohol wird der Reihe nach durch K in C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OK und durch darauffolgende Einw. von CS<sub>2</sub> in das Xanthogensalz, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OCSSK, übergeführt. Aus diesem ist dann durch JCH<sub>3</sub> leicht der *Pinocamphylxanthogensäuremethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OCSSCH<sub>3</sub>, darzustellen; schöne rhombische (STURGUROW) Krystalle vom F. 60,5—61°; ll. in Bzl., Chlf., Ä. und Toluol. — Erhitzt man den Ester im Fraktionskolben auf 170—190°, so findet folgende Zers. statt: C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OCSSCH<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> + CH<sub>3</sub>SH + CSO. Der Inhalt der Vorlage besteht hauptsächlich aus *Pinen*, das leicht durch Behandlung mit wss. Alkali und Dest. im Wasserdampfstrom gereinigt werden kann. Es wurde durch physikalische Konstanten u. Umwandlung in das Nitrosochlorid vom F. 103°



identifiziert. — Man kann also das Pinocampeol als unmittelbares Derivat des Pinens ansehen und ihm die nebenstehende Strukturformel geben. Weiter schließen die Vff. aus ihren Verss. und der neuen Arbeit von WALLACH und ENGELBRECHT (LIEBIGS Ann. **346**. 235;

C. 1906. I. 1824), daß die Zers. der Xanthogensäureester beim Erhitzen meist nicht von Isomerisationserscheinungen begleitet wird.



Ferner hat der Vf. gemeinsam mit W. Pokrowski: „Über einige Derivate der *l*-Dihydrocarvylxanthogensäure“ Verss. angestellt. Bereits früher (l. c.) konnte gezeigt werden, daß bei der Zers. des Xanthogensäuremethylesters des *l*-Dihydrocarveols zwei KW-stoffe, das *l*-Limonen u. das Isolimonen, erhalten werden konnten. Das Studium der Xanthogenamide erwies, daß auch das Ausgangsmaterial, das *d*-Dihydrocarveol aus zwei Isomeren bestehen müsse. — Die Vf. haben nun Verss. angestellt, um zu erfahren, ob die gleichen Verhältnisse auch beim *l*-Dihydrocarveol herrschen. Als Ausgangsmaterial diente das Oleum mentae crispae von SCHIMMEL & Co., aus dem man mit  $H_2S$  leicht eine krystallinische Verb. des *l*-Carvons,  $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ , isolieren kann. Sie läßt sich durch Einw. von Na in alkoh. Lsg. leicht zu *l*-Dihydrocarveol reduzieren:  $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S + 4H_2 = H_2S + 2C_{10}H_{18}O$ . Die Umwandlung des Alkohols in die Xanthogenesterverb. wurde in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Zuerst stellt man die Kaliumverb. des Dihydrocarveols dar und erzielt aus ihr mit  $CS_2$  das Kaliumsalz,  $C_{10}H_{17}OCS_2K$ , welches mittels  $JCH_3$  in den Xanthogensäureester,  $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$ , übergeht; gelbes, nicht krystallisierendes Öl; Ausbeute: 87% der Theorie. Man führt diese Verb. behufs näherer Charakterisierung mit alkoh. Ammoniak in das krystallinische *l*-Dihydrocarvylxanthogenamid vom F. 62–63°,  $[\alpha]_D = -138,89^\circ$  ( $c = 2,0268$ ) über. Es ist der optische Antipode des früher dargestellten *d*-Dihydrocarvylxanthogenamids. Bei der Mischung beider entstehen kleine Nadelchen der Racemverbindung vom F. 95,5–96°. Die Löslichkeit der aktiven Verb. ist in allen Lösungsmitteln größer als die des Racemats. Löslichkeit in Amylen (Trimethyläthylen) bei 0°: das *d*-Amid zu 11,49%, das *l*-Amid zu 11,95%, der Racemkörper zu 2,72%. — Die Zers. des obigen Xanthogensäureesters des *l*-Dihydrocarveols bei 170–200° führte zur Darstellung des *d*-Isolimonens,  $C_{10}H_{16}$ , vom Kp 172–174°;  $[\alpha]_D = +131,93^\circ$  bei 20° u.  $c = 2,286$ ;  $n_D^{20.6} = 1,46972$ ;  $D^{20.6} = 0,8382$ . Daneben entsteht noch eine geringe Menge eines bei 176–178° sd. Körpers, der bisher nicht näher untersucht werden konnte.

Über das äth. Öl aus Sachgyse hat der Vf. gemeinsam mit J. Surenjanz gearbeitet. Dieses Harz wird in einigen Gegenden des Kaukasus als verdauungsbeförderndes Mittel nach dem Essen gekaut. Es ist dem Mastix sehr ähnlich, von gelber Farbe und angenehmem Geruch. Durch Bearbeitung im Wasserdampfstrom kann man das äth. Öl abtreiben. Die Unters. zeigte, daß es hauptsächlich aus Pinen besteht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1324–43. 29/1. Moskau. Lab. d. Techn. Hochschule.)

LUTZ.

Th. Milobendski, Über einige sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Camphens. Bei der Oxydation von Camphen in Acetonlsg. mit  $KMnO_4$  (20 g zu 15,5 g) findet nur eine geringe Einw. statt. Man erhält eine kleine Menge neutraler Prodd. und Salze. Die ersten enthalten Camphenglykol. — Die Dehydratation des Camphenglykols vom F. 197,5–198,5° ergibt Camphenilonaldehyd vom F. 68,5–70°, und im Kolben verbleibt, nach der Entfernung der flüchtigen Prodd. im Wasserdampfstrom eine weiße, zähe, kautschukähnliche M., die einen  $Kp_{15}$ , von etwa 300° hat. — Wird Camphenglykol mit einer 1,5%ig. wss. Lsg. von  $KMnO_4$  oxydiert — man nimmt auf 16 g Camphen in 1600 ccm W. 30 g  $KMnO_4$  in 450 ccm W. —, so entstehen: 1. 2,5 g Camphenilon vom F. 36–37°; 2. geringe Mengen von flüchtigen SS.; 3. Camphenylsäure vom F. 170–171°; 4. Camphencamphersäure vom F. 135 bis 136°. — Oxydiert man Camphenglykol mit  $HNO_3$  von der D. 1,48, so erhält man eine im Wasserdampfstrom flüchtige Säure,  $C_{10}H_{16}O_2$ , vom F. 93,5–94°. Aus dem Rückstand war die Säure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , vom F. 191,5–192,5° zu isolieren; sie reagiert nicht in der Kälte mit Acetylchlorid und gab bei der Dest. kein Camphersäureanhydrid. Außerdem konnte aus dem Rückstand durch Dest. im Vakuum Apocamphersäureanhydrid,  $C_9H_{12}O_2$ , vom F. 177,5–178° erhalten werden, welches

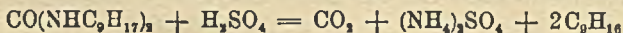


beim Erhitzen schön krystallisierende Apocamphersäure liefert, und eine Ketosäure vom F. 235°. Man erhält also bei der Oxydation des Camphenglykols mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) dieselben Prodd., welche BREDT-JAGELKI durch Oxydation mit demselben Mittel aus Camphen erhielt. — Schließlich oxydierte der Vf. den Camphenylglykol mit Chromsäuregemisch (3 Atome Säurestoff auf 1 Mol. Glykol) und erhielt neben anderen nicht identifizierten Prodd. Camphenilol und Camphencamphersäure. — Aus Camphenglykol ist, wie bekannt, durch Oxydation mit konz. HNO<sub>3</sub> kein Camphenilol zu erhalten, dagegen entsteht es nach dem Vf. durch Einw. mit verd. Säure. Das Camphenilol wurde zur Aufklärung seiner Konstitution mit konz. HNO<sub>3</sub> behandelt; es entstanden Oxalsäure und Bernsteinsäure, aber keine für diese Frage wichtigen Zwischenprodd.

Versuch zur Aufklärung der Konstitution der Camphencamphersäure durch Bromieren. Der Vf. versuchte, durch Bromieren des Säurechlorids mit 2 u. mit 4 Bromatomen, Abspaltung von HBr aus den erhaltenen Bromierungsprodd. und Oxydation der entstehenden ungesättigten Verbb. mit KMnO<sub>4</sub> zu Prodd. zu gelangen, die für die Konstitutionsbest. des Ausgangsmaterials geeignet wären. Der Erfolg war bisher ein geringer. Während die Bromierungsprodd. recht einheitlicher Natur waren, entstanden durch die Einw. von Alkali weitgehende Veränderungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1395—1403. 29/1. Warschau. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

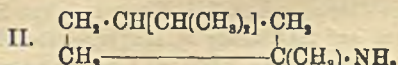
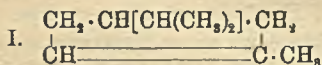
#### L. Bouveault u. Levallois, Feststellung der Konstitutionsformel des Fenchons.

Behandelt man das kürzlich von SEMMLER dargestellte Dihydrofencholenamid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2577; C. 1906. II. 879) mit Br und Natronlauge, um das Amin, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> (Aminoapofenchan oder Apofenchylamin genannt), zu erhalten, so gelangt man zum s. Harnstoff diesesamins, dem Diapofenchylharnstoff, CO(NH·C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, Krystalle, F. 168—169°, wl. in A. Durch sd., 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird dieser Harnstoff gemäß der Gleichung:



zers. Dieser KW-stoff, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> + H<sub>2</sub>O, das Apofenchen, ist eine terpeninartig riechende Fl., Kp. 143°, D<sub>4</sub><sup>0</sup>, 0,812, [α]<sub>D</sub> = 62°, die in alkoh. Lsg. mit HCl-Gas ein Chlorhydrat vom Kp<sub>s</sub>. 60°, D<sub>18</sub><sup>0</sup>, 0,9275, bildet.

Das Aminoapofenchan wird also durch die sd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> zers., woraus mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, daß die Aminogruppe an einem tertiären C-Atom haftet. — Wird das Apofenchen in neutraler Lsg. in der Kälte mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert, so liefert es eine Säure, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (Semicarbazon, F. 175—177°, wl. in A.), die durch Brom u. Natronlauge in Bromoform und β-Isopropylglutarsäure, F. 100°, verwandelt wird und daher die Konstitution CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>·COOH besitzt. Hieraus ergibt sich die Konstitution des Apofenchens (I.) u. Aminoapofenchens (II.) von selbst u. weiterhin



die Richtigkeit der von SEMMLER für das Dihydrofencholenamid und Fenchon aufgestellten Formeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 180—83. [27/1.\*].) DÜSTERB.

James Ernest Marsh und Robert de Jersey Fleming Struthers, Einige Quecksilberderivate des Camphers. Erhitzt man Campher mit einer alk. Lsg. von Mercurijodid, so entstehen Quecksilberderivate des Camphers. Aus dieser Lsg. fällt Eg. Campherdimercurijodid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O·Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>; das mit W. verd. Filtrat gibt mit Jod-



kalium oder besser mit einer Quecksilberjodidjodkaliumlg. einen orange Nd. des Salzes  $C_{10}H_{15}O \cdot HgJ + HgJ_2$ , das bei der Behandlung mit einer neutralen KJ-Lsg. in das gelbliche *Camphermercurijodid*,  $C_{10}H_{15}O \cdot HgJ$ , übergeht. Die essigsäure Lsg. liefert ferner mit KCl u. KBr weiße Ndd. von *Camphermercurichlorid*,  $C_{10}H_{15}O \cdot HgCl$ , und *Camphermercuribromid*,  $C_{10}H_{15}O \cdot HgBr$ , die aber noch nicht völlig jodfrei erhalten werden konnten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 246. 16/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

J. Bishop Tingle und L. F. Williams, *Über die Einwirkung primärer und tertiärer Amine auf Campheroxalsäure*. (12. Mitteilung über Campheroxalsäure-derivate.) Zur Fortsetzung der früher (S. 840) mitgeteilten Unterss. beschreiben Vff. das Verhalten einer Anzahl bisher noch nicht untersuchter primärer Amine. Im Anschluß daran wurde das Verhalten gewisser tertiärer Basen, und zwar besonders solcher von alkaloidartiger Natur, gegen Campheroxalsäure untersucht. Vff. gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß sich auf diese Weise gut krystallisierende Salze würden darstellen lassen, die bei der Prüfung auf das Vorhandensein von Stereo- oder Strukturisomeren bei der Campheroxalsäure benutzt werden könnten.

Primäre Amine. (Konstitutionsformeln s. S. 840.) Werden 2 Mol. Äthylamin u. 1 Mol. Campheroxalsäure in absol. alkoh. Lsg. im Rohr 6 Stdn. lang auf  $100^\circ$  erhitzt, so entsteht *äthylcamphoformenamincarbonsaures Äthylamin*,  $C_{16}H_{23}O_3N_2$  (I.,  $R = C_2H_5$ ). Nadeln (aus Essigester), F.  $109^\circ$ , wird durch alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. nicht gefärbt. Das Salz löst sich in NaOH. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. mit verd. HCl tritt Zers. unter B. von Campheroxalsäure und Äthylamin ein. Beim Erhitzen des Äthylaminsalzes auf  $150^\circ$  wird  $CO_2$  u. Äthylamin abgespalten, u. es entsteht *Äthylcamphoformenamin*,  $C_{13}H_{21}ON$  (III.,  $R = C_2H_5$ ). Halbdurchscheinende Platten (aus Aceton), F.  $118^\circ$ . Wird durch alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. nicht gefärbt. — Erhitzt man eine alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Äthylendiamin (aus dem Hydrochlorid frisch dargestellt) und Campheroxalsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht ein *Derivat der Camphoformolaminreihe* von der Formel:  $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CHC(OH)CO_2NH_2C_2H_5NH \\ CO \end{array} \right.$ . Grau-

weiße, mkr. Krystalle (aus 60 Methylalkohol + 40 W.), F.  $220^\circ$ , wl. in Essigester, Aceton, Bzl., Ä., A. Beim Erhitzen auf  $215^\circ$  wird  $CO_2$  und W. abgespalten, und es entsteht eine gummöse M., aus der kein analysenreines Prod. isoliert werden konnte. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Nitranilin und Campheroxalsäure in Bzl. auf  $135$ – $140^\circ$  entsteht *p-Nitrophenylcamphoformenamin*,  $C_{17}H_{20}O_3N_2$  (III. R =  $C_6H_4NO_2$ ). Bräunlichgelbe Nadeln (aus A.), F.  $156^\circ$ . — Erhitzt man 2 Mol. o-Aminophenolhydrochlorid mit 1 Mol. Campheroxalsäure in alkoh. Lsg., bis sich Krystalle zu bilden beginnen, so wird das Lacton der o-Oxyphenylcamphoformenamincarbonensäure,  $C_{18}H_{19}O_3N = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C=CCOO \\ CO \quad NH-C_6H_4 \end{array} \right.$ , gebildet. Gelbe, gut

ausgebildete, monokline Krystalle (aus Essigester), F.  $159,5^\circ$ . Sublimiert beim Erhitzen auf  $290^\circ$  unter B. langer, gelber Nadeln. Aus der Lsg. in Barytwasser wird das Lacton durch verd. HCl unverändert ausgefällt. Wird durch alkoh.  $FeCl_3$ -Lsg. nicht gefärbt. — Aus p-Aminophenol und Campheroxalsäure entsteht unter analogen Bedingungen *p-oxyphenylcamphoformolamincarbonsaures p-Aminophenol*,

$C_{24}H_{30}O_5N_2 = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH-C(OH)CO_2NH_2C_6H_4OH \\ CO \quad NHC_6H_4OH \end{array} \right.$ , gelbe, federige Krystalle (aus

A.), F.  $190^\circ$ , zers. sich beim Erhitzen über den F. Bei kurzem Erhitzen mit verd. HCl geht das Salz in *p-Oxyphenylcamphoformenamincarbonensäure* (II. R =  $C_6H_4OH$ ) über. Gelbe Krystalle (aus Bzl.), F.  $178^\circ$  unter Zers. Aus der Carbonsäure entsteht



beim Erhitzen über den F. *p*-Oxyphenylcamphorformenamin (III., R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH), mkr. graue Krystalle (aus Bzl.), F. 314° (Beginn des Erweichens 305°). — Mit Propylamin, m- und p-Phenylendiamin konnten keine Prodd. von bestimmter Zus. erhalten werden.

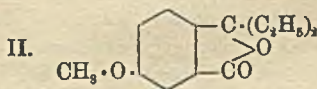
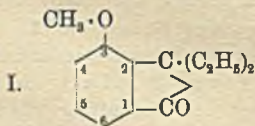
Tertiäre Amine. Durch Eindampfen einer absol. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde *campheroxalsaures Trimethylamin*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, erhalten. Mkr. Krystalle (aus Bzl.), F. 139—140° unter Gasentw., wird durch alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. violett gefärbt, l. in wss. Natriumdicarbonatlg. unter Gasentw. Analog wurde das *Triäthylaminsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, dargestellt. Kleine Nadeln (aus Bzl.), F. 102—103°. Das *Chininsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, scheidet sich aus, wenn eine Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten in Bzl. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Mkr. Krystalle (aus Ä.), F. 160—161°. In der gleichen Weise kann das *Strychninsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, erhalten werden. Krystallisiert aus Essigester in Nadeln + 1/2 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 214—215° unter Gasentw. *Brucinsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, kleine, weiße Platten (aus A.), F. 233—236° unter Gasentw. Chinin, Strychnin, Brucin geben demnach leicht Salze mit Campheroxalsäure, doch werden isomere Derivate bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht gebildet. — Wird eine absol. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Campheroxalsäure u. Benzalanilin 2 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt, so entsteht *Phenylcamphorformenamin-carbonsäure* (vgl. J. B. und A. TINGLE, Amer. Chem. Journ. 21, 238; C. 99. I. 984). Mit Piperin konnte kein Einwirkungsprod. erhalten werden. Tribenzylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd scheinen die entsprechenden Salze zu geben. Diese sind jedoch so unbeständig, daß sie nicht in reinem Zustande gefaßt werden konnten. (Amer. Chem. Journ. 39, 277—300. Febr. 1908 [Juli 1907.] Toronto, Canada. MC MASTER Univ.)

ALEXANDEE.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über das Öl der Magnolia Kobus D. C.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 183—85. [27/1.\*]. — C. 1908. I. 465; ROURE-BERTRAND FILS.)

DÜSTERBEHN.

Hugo Bauer, *5-Amino- und 5-Oxydiäthylphthalid. Untersuchungen über die Dialkylphthalide. I.* Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 735; C. 1904. I. 1078) beschriebene Nitrodiäthylphthalid gibt bei der Reduktion ein *Amino-diäthylphthalid*. Dieses läßt sich über die Diazoverb. in ein *Oxydiäthylphthalid* überführen, dessen Methoxyverb. beim Schmelzen mit KOH die *m*-Oxybenzoesäure liefert. Demnach muß die Methoxygruppe u. dementsprechend auch die OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppe in der *m*-Stellung zu der Carbonylgruppe des Lactonringes stehen. Dieser Anforderung genügen die Formulierung der Methoxyverb. nach I. u. II. —



Bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eg., oder mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, bezw. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder KMnO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt das Aminodiäthylphthalid ein *Azodiäthylphthalid*, das sich zu einem *Hydrodiäthylphthalid* reduzieren läßt. Wird letzteres mit konz. Mineralsäuren (HCl) behandelt, so tritt teilweise Reduktion zum Amin, teilweise Oxydation zu Azodiäthylphthalid ein, eine Eigenschaft, die denjenigen Hydrazoverb. zukommt, die beiderseits symm. *p*-substituiert sind. Demnach wären die obige Aminoverb. als 5-Aminodiäthylphthalid und die anderen Derivate als 5-Nitro-, 5-Oxy- u. 5-Meth-



oxyverb. aufzufassen. — Durch Nitrierung des 5-Oxy- u. 5-Methoxydiäthylphthalids entstehen Dinitroprodd. Das der Methoxyverb. läßt sich zu einer Diaminoverb. reduzieren, die beim Diazotieren direkt braune Farbstoffe liefert und demnach als *m*-Diamin, *4,6-Diamino-5-methoxydiphthalid*, aufzufassen ist.

Durch Eintragen von Eisenpulver in die h. Eg.-Lsg. des 5-Nitrodiäthylphthalids wird das *5-Aminodiäthylphthalid*,  $C_{12}H_{15}O_2N$  (Formel entsprechend II.), dargestellt; Nadeln aus A., F. 165°; l. in A. und Methylalkohol mit blauer Fluorescenz. — ( $C_{12}H_{15}O_2N \cdot HCl$ ),  $PtCl_4$ . Gelber Nd. — *Acetylverb.*  $C_{11}H_{14}O_2N \cdot C_2H_5O$ . Wasserhaltige Nadeln aus W., schm. wasserfrei bei 121,5–122,5°. — *5-Oxydiäthylphthalid*,  $C_{12}H_{14}O_3$ ; Nadeln aus verd. A., F. 129,5–130,5°, ll. in A. und Aceton, weniger l. in Bzl., wl. in W. — *Benzoylverb.*,  $C_{19}H_{18}O_4$ . Nadeln aus A., F. 101°. — *Methoxyverb.* (II.), mittels Dimethylsulfat in alkal. Lsg. gewonnen. Tafeln aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W., F. 79–80°; ll. in A., Ä., Aceton und Chlf., wl. in Pae., fast unl. in W. — Beim Eintragen der Methoxyverb. in geschm. KOH wird die *m*-Oxybenzoesäure erhalten. — Das 5-Oxydiäthylphthalid gibt beim Eintragen in rauchende  $HNO_3$  oder in ein Gemisch von konz.  $H_2SO_4$  +  $HNO_3$  das *4,6-Dinitro-5-oxydiäthylphthalid*  $C_{11}H_7O_7N_2$ ; gelbstichige Nadeln aus A., F. 169°; ll. in A., Ä., Aceton mit gelber Farbe, in Eg. farblos, wl. in Lg., l. in Alkalien,  $NH_3$  und Alkalicarbonaten mit tiefgelber Farbe. Wird aus letzteren Lsgg. durch SS. farblos abgeschieden. — *Methoxyverbindung*,  $C_{13}H_{11}O_7N_2 \cdot CH_3$ , analog dem eben beschriebenen Dinitrokörper aus 5-Methoxydiäthylphthalid. Farblose Krystalle aus A., F. 131°; ll. in Aceton und Ä., l. in A. und Eg., wl. in Lg.

Bei der Reduktion des *4,6-Dinitro-5-methoxydiäthylphthalids* mittels Fe + Eg. entsteht das *4,6-Diamino-5-methoxydiäthylphthalid*,  $C_{13}H_{11}O_4(OCH_3)(NH_2)_2$ ; Krystalle aus A., F. 205–206°; l. in Alkohol, Äther und Aceton, ll. in verd. Säuren. Die alk. Lösung fluoresciert blau. — *Diacetylverb.*,  $C_{17}H_{22}O_6N_2$ . Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 131,5–132°. — Das bereits oben erwähnte *5-Azodiäthylphthalid*,  $C_{11}H_{13}O_4 \cdot N \cdot N \cdot C_{12}H_{15}O_2$ , krystallisiert aus A. in orangefelben Blättchen vom F. 174–175°; ll. in h. A., Bzl., Aceton, Ä., weniger l. in Lg. — Die Azoverb. wird in ammoniak-alkoh. Lsg. durch  $H_2S$  zum *5-Hydrasodiäthylphthalid*,  $C_{14}H_{19}O_4N_2$ , reduziert; Nadeln aus A., färben sich bei 190° gelb, schm. bei 208–209°; ll. in h. A., wl. in Lg., l. in Bzl. und Aceton, unl. in W. Es gibt beim Erwärmen mit konz. HCl das 5-Amino- und das 5-Azodiäthylphthalid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 503–8. 22/2. [1/2.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. Reine u. Pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

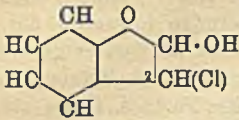
James Lavaux, *Verschiedene Fälle von gleichzeitiger Bildung des 1,6- und 2,7-Dimethylantracens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 687; C. 1907. I. 168.) Ein Gemisch von 1,6- u. 2,7-Dimethylantracen schm. gewöhnlich scharf bei 225°, d. i. der F. des eutektischen Gemisches. Es gelingt nur dann, durch häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol eine geringe Menge des 1,6-Dimethylantracens abzuscheiden, wenn das Gemisch mehr 1,6-Dimethylantracen enthält, als der Fraktionierungsgrenze entspricht. Eine Trennung gelingt unter großem Substanzverlust nur durch Oxydation des Gemisches und darauffolgende Reduktion der isolierten Chinone. Von den 15 Fällen, in denen die B. von Dimethylantracen beschrieben worden ist, handelt es sich in den folgenden 7 um ein Gemisch von 1,6- und 2,7-Dimethylantracen: 1–3. Einw. von  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_2H_5Br$  auf Toluol in Ggw. von  $AlCl_3$  (FRIEDEL u. CRAFTS, ELBS u. WITTICH, ANSCHÜTZ), 4. Einw. von  $AlCl_3$  auf Toluol (ANSCHÜTZ u. IMMENDORFF), 5. Einw. von  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  auf Toluol in Ggw. von  $AlCl_3$  (FRIEDEL u. CRAFTS), 6. Einw. von  $AlCl_3$  auf Xylolchlorid (FRIEDEL u. CRAFTS), 7. Dimethylantracen des Steinkohlenteers (ZINCKE u. WASCHENDORFF). — Das von LOUISE (Ann. Chim. et Phys. [6] 6. 187)



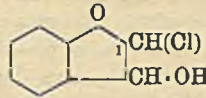
beschriebene Dimethylantracen, dessen Chinon bei 170° schm., ist mit 1,6-Dimethylantracen nicht identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 135—37. [20/1.\*])

DÜSTERBEHN.

J. Boes, *Cumaronglykol*. Bei Einw. von unterchloriger S. auf Cumaron (ein Gemisch von 200 g Chlorkalk, 170 g  $K_2CO_3$ , 170 g Borsäure und 20 g Cumaron wird unter Lichtabschluß öfters umgeschüttelt) entstehen wahrscheinlich gleichzeitig verschiedene *Cumaronchlorhydrine* (siehe neben-



bezw.

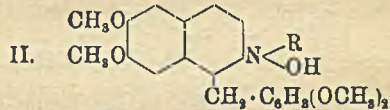
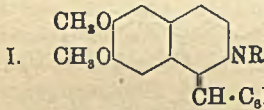


Formeln). Beim Reinigen des Rohprod. mit Bzl. konnte Vf. ein in Nadeln krystallisierendes Chlor-

hydrin vom F. 123° isolieren. Versetzt man dieses Chlorhydrin in absol. alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH bis zur bleibenden alkal. Rk., neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure, läßt verdunsten und behandelt das zurückbleibende Öl mit Dampf, so läßt sich aus dem Dest.-Rückstand in geringer Ausbeute das *Cumaronglykol* gewinnen; Krystalle (aus Bzl.), F. 151°. — Oxydationsverss. des Cumarons mittels  $KMnO_4$  oder Chlorkalk ergaben kein Glykol. (Apoth.-Ztg. 23. 153. 19/2.) VOLLAND.

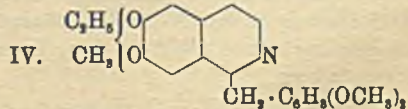
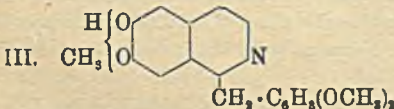
Herman Decker und Georges Dunant, *Über Phenolbetaine aus Papaverin*.

DECKER und KLAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 520; C. 1904. I. 817) haben gezeigt, daß die bei der Einw. von Alkalien auf die Halogenalkylate des Papaverins entstehenden, gelben *Isopapaverine* die Formel I. besitzen u. beim Lösen in W. wieder in die farblosen Ammoniumhydroxyde (II.) übergehen. Dieselben Autoren



hatten daraufhin angenommen, daß die *Papaveriniumhydroxyde* von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY (Monatshefte f. Chemie 9. 751; C. 88. 1466) unreine Isopapaverine seien. Diese Auffassung hat sich jedoch nicht bestätigt. Als nämlich die Vff. die von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1926; C. 1904. II. 127) beobachtete Spaltung mit Alkali bei den Papaverinjodalkylaten versuchten, gelang dieselbe nicht, es entstanden aber neue, von den Isobasen total verschiedene Basen, die in vorliegender Arbeit behandelt werden u. von denen sich herausstellte, daß sie die Hauptbestandteile der vorher erwähnten Basen von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY darstellten. Die Auffassung der letzteren Autoren über die Konstitution ihrer Basen als *Papaveriniumhydroxyde* ist also irrtümlich gewesen.

Die Unters. der neuen Basen zeigte, daß in ihnen von den vier Methoxylen des Papaverins nur noch drei übrig waren; ein Methoxyl war also verseift worden und die gebildete Phenolgruppe hatte sich mit dem Ammoniumhydroxyl zu einem inneren Salz, dem *N-Alkylnorpapaveriniumbetain* abgesättigt. [Die Vff. bezeichnen das völlig entmethylierte Papaverin als *Papaverolin*, *O-Trimethylpapaverolin* als *Norpapaverin* (III.) u. das *O-Äthyl-O-trimethylpapaverolin* als *Homopapaverin* (IV.)]



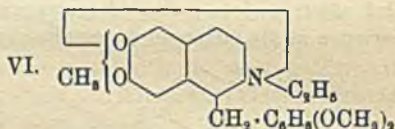
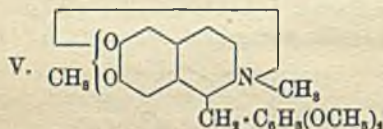
Für das Norpapaverin konnte festgestellt werden, daß seine freie Hydroxylgruppe im Isochinolinkern stehen muß. Zum Schluß besprechen die Vff. ausführlich die



gemeinsamen Merkmale der Phenolbetaine und weisen darauf hin, daß wahrscheinlich auch viele andere Körper, für die man bisher chinoide Konstitutionen angenommen hat, wie die Phenazonfarbstoffe und die Phthaleine als Phenolbetaine aufzufassen sind.

Experimenteller Teil. Derivate des N-Methylnorpapaveriniums. (Mitbearbeitet von Max Girard.) *Phenolbetain*,  $C_{20}H_{21}O_4N$  (V.). Aus 7 g Papaverindimethylsulfat in 300–400 g W. mit einer verd. Lsg. von 7 g NaOH in der Hitze durch Wasserdampfdestillation. Hellgelbe, würfelförmige Krystalle mit 6 (oder 7) Mol.  $H_2O$  aus W. F. wasserhaltig 60–65°, wasserfrei 251° unter geringer Zers.; sl. in h. A., wl. in Bzl., swl. in Ä. Aus den Salzlsgg. wird das Betain durch Soda und Ammoniak gefällt. Mit blauer, schließlich violetter Farbe l. in h., konz.  $H_2SO_4$ . Ist in unreinem Zustande von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY (l. c.) als *Papaveriniummethylhydroxyd*,  $C_{21}H_{25}O_5N$ , angesehen worden. Pikrat,  $C_{20}H_{21}O_4N \cdot OC_6H_4(NO_2)_3$ . Glänzende Blättchen aus alkoh. Lsg. F. 215°. Chlorid,  $C_{20}H_{21}O_4NCl$  (*Chlormethylat des Norpapaverins*). Farblose Krystalle aus salzsaurer Lsg. F. 222°. — Chloroplatinat,  $(C_{20}H_{21}O_4NCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln oder Blättchen. F. wasserfrei 213° unter Zers. — Bichromat,  $C_{20}H_{21}O_4N \cdot Cr_2O_7$ . Gelbe Nadeln. Zers. sich bei 70° unter Abscheidung von Chromoxyd. — Jodid,  $C_{20}H_{21}NO_4J + H_2O$  (*Jodmethylat des Norpapaverins*). Aus der Lsg. des Betains in sehr verd. Salzsäure mit KJ. Gelbe Krystalle mit  $1H_2O$ . F. 100°. F. wasserfrei ca. 180° unter Zers. — Quecksilberdoppelsalz. Farblose, wasserhaltige Krystallaggregate.

Derivate des N-Äthylornpapaveriniums. *Phenolbetain*,  $C_{21}H_{23}O_4N$  (VI.).



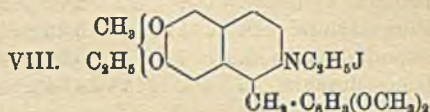
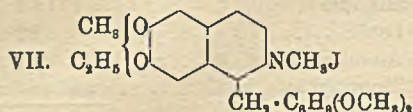
15 g Papaverin werden in das Brom- oder Jodäthylat verwandelt und in 500 ccm W. mit 12 g Alkali der Dampfdestillation unterworfen. Hellgelbe Krystalle mit  $6H_2O$  aus W. F. 66–67°. Tiefer gelbe, wasserfreie Krystalle aus Chlf. F. 179 bis 180°; wl. in Bzl., Ä., Lg. Krystallisiert auch aus A. oder Pyridin mit Lösungsmittel. — Chlorid (*Chloräthylat des Norpapaverins*),  $C_{21}H_{23}O_4NCl$ . Wasserhaltige Krystalle. F. unter 100°. F. wasserfrei 196°. — Bromid (*Bromäthylat des Norpapaverins*),  $C_{21}H_{23}O_4NBr$ . Wasserhaltige Krystalle. F. 61–62°. F. wasserfrei 195–196°. — Pikrat,  $C_{21}H_{23}N_4O_{11}$ . Gelbe Krystalle aus A. F. 179–180°. — Bichromat. Rotbraune Krystalle. Sehr zersetzlich. — Jodhydrat. Gelbe Krystalle. F. unter 100°.

Derivate des N-Methylhomopapaveriniums. *Jodid (Jodmethylat des Homopapaverins)*,  $C_{21}H_{23}O_4N \cdot CH_3J$  (VII.). Aus N-Methylnorpapaveriniumbetain mit Jodäthyl bei 100°. Orangefarbige Krystallaggregate mit 1 Mol. A. aus A. F. alkoholfrei 187–188° unter Zers. — Pikrat,  $C_{21}H_{23}NO_4(CH_3)C_6H_4O(NO_2)_3$ . Gelbe Nadeln aus A. F. 133–134°. — Bromid (*Brommethylat des Homopapaverins*),  $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot CH_3Br$ . Aus 1 g Phenolbetain u. 2 g Brommethyl bei 100°. Amorphe, glasartige M.; ll. in W. Wenn man aus der Brommethylatlg. mit NaOH die *Isohomopapaverinbase* fällt und diese nitriert und mit Alkali spaltet, so erhält man *Nitrohomoveratrol* und *N-Methylmethoxyäthoxyisochinolon*. Die Äthoxygruppe im Homopapaverin und die freie Oxygruppe im Norpapaverin befinden sich also im Isochinolinkern.

Derivate des N-Äthylhomopapaveriniums. *Jodid (Jodäthylat des Homopapaverins)*,  $C_{21}H_{23}O_4N \cdot C_2H_5J$  (VIII.). Aus dem Betain des N-Äthylornpapaverins mit Jodäthyl bei 100° (6–8 Stdn.). Wasserhaltige Krystalle aus W. F. 221–223°



unter Zers. — Pikrat,  $C_{29}H_{10}N_4O_{11}$ . Gelbe Krystalle. F. 126—127° unter Zers. Nitriert man wie vorher die aus dem Jodid mit Alkali entstehende Isobase und spaltet mit Alkali, so entsteht Nitrohomoveratrol und N-Äthylmethoxyäthoxyliaso-chinolon.



Quaternäre Salze des Papaverins. Infolge des vorher angeführten Irrtums von GOLDSCHMIEDT und STRANSKY sind alle Angaben dieser Chemiker über quaternäre *Papaveriniumsalze* aus der Literatur zu streichen und durch folgende Angaben zu ersetzen. *N-Methylpapaveriniumsalze*. Pikrat,  $C_{29}H_{21}O_4N \cdot CH_3OC_6H_4 \cdot (NO_2)_2$ . Bei raschem Erhitzen schm. es bei 132—133°, erstarrt wieder und schm. schließlich bei 175—176°. Bei langsamem Erhitzen F. 175°. — Methylsulfat,  $C_{29}H_{21}NO_4CH_3OSO_2CH_3$ . Aus 20 g Papaverin und 7,6 g Dimethylsulfat. Hygroskopisch, krystallinische M.; sl. in W. und A. Entsteht auch aus dem Phenolbetain des N-Methylorpapaveriniums mit Dimethylsulfat bei 120°. — *N-Äthylpapaveriniumsalze*. Jodid (Jodäthylat des Papaverins). Gelbe Krystalle aus A. u. W. F. 216°. — Bromid (Bromäthylat des Papaverins),  $C_{29}H_{21}O_4N, C_2H_5Br$ . Hellgelbe Krystalle mit  $4H_2O$  aus W. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 60 bis 100°. F. wasserfrei 206—207°. — Pikrat,  $C_{28}H_{18}O_{11}N_4$ . Gelbe Krystalle mit 1 Mol. A. F. 153°. — *N-Benzylpapaveriniumsalze*. Die Salze sind schon von DECKER und KLAUSER (l. c.) beschrieben worden. Bei den Verss., wie bei den anderen Derivaten ein Phenolbetain darzustellen, entstand das schon bekannte N-Benzyl-dimethoxyliaso-chinolon.

(Mit Max Girard.) Kocht man ein quaternäres Papaveriniumsalz mehrere Stunden mit einer Lsg. von 3—4 Mol. KOH in A. (unter Luftabschluß), so erhält man ein K-Salz, aus dem mit  $CO_2$  eine phenolartige Verb.  $C_{29}H_{20}O_6$  (?) gefällt wird. Nadeln aus Chlf. F. 180°; ll. in Alkali. Die alkalische Lsg. gibt durch Oxydation einen blauen Farbstoff. (LIEBIGS Ann. 358. 288—326. 29/1. 1908. ]10/12. 1907.)

POSNER.

F. Kraft, *Krystallisiertes Hydroergotininsulfat. Nachtrag über Mutterkornalkaloide*. (Vgl. BARGER u. CARR, Journ. Chem. Soc. London 91. 337; C. 1907. I. 1435.) Vf. bestätigt die Existenz krystallinischer Hydroergotininsalze (Ergotoxinsalze). Das nach den Angaben des Vfs. dargestellte, gelatinöse Hydroergotininsulfat wird abgesaugt, auf Ton gestrichen, im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet und bei möglichst gelinder Wärme in 100 Tln. 95%ig. A. gelöst. Nach einigen Stunden krystallisiert das Hydroergotininsulfat in flachen, rhombischen, häufig zu Drusen vereinigten Säulen aus, die nach dem Trocknen bei 100° der Formel  $(C_{25}H_{41}O_6N_5)_2 H_2SO_4$  entsprachen. Die Krystallisation aus A. ist mit großen Substanzverlusten verbunden. Ein krystallinisches Ergotininsulfat ließ sich auf diesem Wege nicht erhalten. (Arch. der Pharm. 245. 644—45. 18/1.)

DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Phaseolins*. Zwecks Herst. des Ausgangsmaterials für die Hydrolyse wurde Bohnenmehl von *Phaseolus vulgaris* mit 4 Tln. einer 2% 80° warmen NaCl-Lsg. 3 Stdn. lang digeriert. Die erhaltene Lsg. wurde abgepreßt, filtriert, mit Toluol versetzt und 4 Tage lang in fließendem W. dialysiert, nach welcher Zeit die größte Menge des Phaseolins sich sedimentiert hatte. Durch Lösen in 5%ig. NaCl-Lsg. und weiteres Dialysieren wurde das Prod. gereinigt. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen gewonnen.



Glykokoll . . . . .	0,55 %	Serin . . . . .	0,38 %
Alanin . . . . .	1,80 „	Tyrosin . . . . .	2,18 „
Valin . . . . .	1,04 „	Oxyprolin . . . . .	nicht bestimmt
Leucin . . . . .	9,65 „	Arginin . . . . .	4,89 %
Prolin . . . . .	2,77 „	Histidin . . . . .	1,97 „
Phenylalanin . . . . .	3,25 „	Lysin . . . . .	3,92 „
Asparaginsäure . . . . .	5,24 „	Ammoniak . . . . .	2,06 „
Glutaminsäure . . . . .	14,54 „	Tryptophan . . . . .	vorhanden
			54,27 %

Die erhaltenen Resultate stimmen recht gut mit den von ABDEHOLDEN und BABKIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 354—58; C. 1906. I. 1750) gefundenen überein. (Amer. Journ. Physiol. 18. 295—308. 1/4. 1907. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Amandins der Mandeln*. Als Ausgangsmaterial dienten Mandeln, die durch Pressen und Extrahieren mit Bzn. entfettet waren. Durch Extraktion des fettfreien Mandelmehles mit  $\frac{1}{10}$ -gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. und Ausfällen durch einen Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bis eine  $\frac{4}{10}$ -gesättigte Lsg. erhalten war, wurde das Amandin gewonnen. Durch Lösen in verd. NaCl-Lsg. und Dialysieren wurde der Körper gereinigt. Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet stellte das Amandin ein weißes Pulver dar. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Glykokoll . . . . .	0,51 %	Serin . . . . .	? %
Alanin . . . . .	1,40 „	Tyrosin . . . . .	1,12 „
Valin . . . . .	0,16 „	Arginin . . . . .	11,85 „
Leucin . . . . .	4,45 „	Hystidin . . . . .	1,58 „
Prolin . . . . .	2,44 „	Lysin . . . . .	0,70 „
Phenylalanin . . . . .	2,53 „	Ammoniak . . . . .	3,70 „
Asparaginsäure . . . . .	5,42 „	Tryptophan . . . . .	nachgewiesen
Glutaminsäure . . . . .	23,14 „		59,00 %

(Amer. Journ. Physiol. 20. 470—76. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne und S. H. Clapp, *Die Hydrolyse der Proteine des Mais, Zea Mays*. Von den im Mais, Zea Mays, vorkommenden Proteinen wurden nur das Zein u. das alkalilösliche Protein der Hydrolyse unterworfen, da der Globulin-, bezw. Albumingehalt zu gering war. Zwecks Gewinnung des Zeins wurde der getrocknete und gemahlene Mais mit 85% (Volumen)ig. A. erschöpfend extrahiert, das klare Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft und daraus durch Eingießen in eiskaltes, destilliertes W., dem eine Spur NaCl beigelegt war, das Rohzein gewonnen. Durch Auflösen in wenig 95%igem A. wurde durch Extrahieren mit Bzn. das Fett u. Farbstoffe entfernt. Durch Eingießen der fettfreien Lsg. in kaltes, NaCl haltiges W. wurde das Zein rein gewonnen. In trockenem Zustande stellt dasselbe ein feines, farbloses Pulver dar. Der Rückstand der Alkoholextraktion wurde zwecks Gewinnung des alkalilöslichen Proteins mit großen Quantitäten einer 0,20%ig. NaOH-Lsg. behandelt, u. aus deren filtrierten Lsg. durch Ausfällen mit HCl des Proteins gewonnen. Dieser Körper scheint nicht einheitlich zu sein. Außer aus Mais, wurde das Zein noch aus einem Abfallprodukt der Glucosefabrikation, dem Gluten meal gewonnen. Bei der Hydrolyse der beiden Eiweißkörper wurden nachstehende Zahlen gewonnen:



	Alkalilösl.			Alkalilösl.	
	Zein	Protein		Zein	Protein
Glykokoll . . . . .	0,00%	0,25%	Serin . . . . .	0,57%	nicht isoliert
Alanin . . . . .	2,23 „	nicht isoliert	Tyrosin . . . . .	3,55 „	3,78%
Valin . . . . .	0,29 „	nicht isoliert	Arginin . . . . .	1,16 „	7,06 „
Leucin . . . . .	18,60 „	6,22%	Histidin . . . . .	0,43 „	3,00 „
Prolin . . . . .	6,53 „	4,99 „	Lysin . . . . .	0,00 „	2,93 „
Phenylalanin . . . . .	4,87 „	1,74 „	Ammoniak . . . . .	3,61 „	2,12 „
Asparaginsäure . . . . .	1,41 „	0,63 „	Tryptophan . . . . .	0,00 „	nachgewiesen
Glutaminsäure . . . . .	18,28 „	12,72 „		61,53%	45,44%

(Amer. Journ. Physiol. 20. 477—93. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, *Die Hydrolyse des Roggengliadins*. Das zu den Verss. benutzte Roggengliadin wurde durch Extraktion von Roggenmehl mit 75% (Volumen)ig. A. erhalten. Das klare Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup konzentriert u. durch Eingießen in eiskaltes W. das Gliadin gewonnen. Durch Auflösen in 85%igem A. und Ausfällen durch absol. A. wurde das Prod. gereinigt. Das Roggengliadin hat dieselbe Zus. und Eigenschaften wie Weizengliadin. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Glykokoll . . . . .	0,13%	Tyrosin . . . . .	1,19%
Alanin . . . . .	1,33 „	Arginin . . . . .	2,32 „
Valin . . . . .	nicht isoliert	Lysin . . . . .	0,00 „
Leucin . . . . .	6,30%	Histidin . . . . .	0,39 „
Prolin . . . . .	9,82 „	Ammoniak . . . . .	5,11 „
Phenylalanin . . . . .	2,70 „	Tryptophan . . . . .	vorhanden
Asparaginsäure . . . . .	0,25 „	Cystin . . . . .	nicht bestimmt
Glutaminsäure . . . . .	33,81 „		64,31%
Serin . . . . .	0,06 „		

Durch die Hydrolyse konnte nachgewiesen werden, daß Gliadin, Hordein und Zein verschiedene Eiweißkörper darstellen; doch scheinen alle A. l. Eiweißkörper der Cerealien eine Gruppe zu bilden, die sich scharf von den übrigen Eiweißkörpern unterscheidet. Die Unterschiede liegen besonders in dem hohen Gehalt an Prolin, Glutaminsäure und Ammoniak, und dem geringen Gehalt an Arginin, Histidin und dem Fehlen von Lysin. (Amer. Journ. Physiol. 20. 494—99. 1/1. Connecticut. Lab. d. Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

## Physiologische Chemie.

Emil Fischer, *Synthetische Chemie in ihren Beziehungen zur Biologie*. (FARADAY Lecture, gelesen vor den Mitgliedern der Chemical Society am 18. Oktober 1907.) Der Vortragende hält es nicht nur für möglich, sondern auch für wünschenswert, daß die enge Verbindung der Chemie mit der Biologie, wie sie zur Zeit LIEBIGS u. DUMAS' bestand, wieder hergestellt würde. Die großen chemischen Geheimnisse des Lebens sind nur durch deren Zusammenarbeiten aufzudecken. Redner schildert dann den Anteil, den die Chemie daran nehmen kann, an einigen Beispielen aus seiner persönlichen Erfahrung. Nach seiner Ansicht erfolgt die *Assimilation der Kohlensäure in den Pflanzenblättern* derart, daß sich die Kohlensäure mit den optisch-aktiven Substanzen des Chlorophyllkorns vereinigt, wobei die Proteinkörper



genügend Gelegenheit zur Anlagerung bieten. Die Kohlensäureverb. wird in O u. ein Reduktionsprod., wahrscheinlich ein Formaldehydderivat, zerlegt, u. in diesem asymm. Komplex oder einem anderen, der sekundär durch vorübergehende Abspaltung u. neue Bindung des Formaldehyds entsteht, kann die asymm. Polymerisation zum Zucker entweder direkt oder auch mit Zwischenprodd., wie Glykolaldehyd oder Glycerose, vor sich gehen. Die endgültige Aufklärung des Vorganges kann nur von der biologischen Erforschung der Vorgänge im Chlorophyllkorn selbst erfolgen. Redner erörtert dann, wie das Zusammenwirken von organischer Synthese und Biologie unsere heutige Kenntnis über Fette, Kohlenhydrate u. Proteine geschaffen hat. Die Arbeit bei der *Umwandlung der O-reichen Kohlenhydrate in die O-armen Fettsäuren* dürfte ähnlich wie bei der alkoh. Gärung durch Verschiebung von O innerhalb eines Moleküls und Abspaltung von CO<sub>2</sub> geleistet werden, wozu aller Wahrscheinlichkeit nach dem Organismus eine Reihe von Fermenten zur Verfügung steht, welche in rasch nacheinander ablaufenden Rkk. die ganze Synthese vollbringen. — Für die Aufklärung der komplizierten natürlichen Verb. und für die präparative Gewinnung vieler Einzelstoffe wird die gewöhnliche Synthese in absehbarer Zeit nicht zu entbehren sein. Das hat sich noch mehr als bei den Kohlenhydraten bei dem Studium der Proteine gezeigt. Redner gibt dann einen Überblick über den augenblicklichen Stand der *Eiweißchemie* u. über die Früchte, die sie der biologischen Forschung schon gebracht hat. (Proceedings Chem. Soc. 23. 220. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1749—66. Oktober 1907.) BLOCH.

Amos W. Peters, *Chemische Studien über die Zelle und deren Medium. Zweiter Teil. Einige chemisch biologische Beziehungen in flüssigen Kulturmedien.* Als geeignetstes fl. Medium bezeichnet Vf. ein wss. Heuextrakt. Nach Impfung mit tierischen u. pflanzlichen Organismen wurde der Säuregrad gegen Phenolphthalein, die Alkalität gegen Methylorange, die elektrische Leitfähigkeit, der Sauerstoffgehalt und der Gehalt an organischem Stickstoff in bestimmten Zeitintervallen bestimmt. Vf. konnte feststellen, daß die Säurekonzentration von größtem Einfluß auf den Bakterienstoffwechsel und ein Hauptfaktor für das biologische Verhalten ist. Bei Vorherrschen der Acidität gedeihen besonders die Bakterien bei Lichtzutritt u. geeigneter Temperatur überwiegen beim Verschwinden der Acidität neben wenigen tierischen Organismen die grünen Algen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 321—46. 1/4. 1907. Illinois. Univ. Zoolog. Lab.) BRAHM.

L. J. Henderson und O. F. Black, *Über die Neutralität des Protoplasmas.* Bei Ggw. von freier und gebundener CO<sub>2</sub> können bei 20° Mono- und Dinatriumphosphate nur in molekularen Verhältnissen existieren, die ungefähr zwischen 1:9 u. 5:5 liegen. Alle diese Lsgg. sind neutral bei einer Ionisation des Wasserstoffs von  $1 \times 10^{-7}$ . Nach Feststellungen von SALMS über die Ionisation von Phosphatlsgg. variiert die Ionisation des Wasserstoffs und Hydroxyls in Mischungen von Mono- und Dinatriumphosphaten nicht mehr als  $5 \times 10^{-7}$ . Infolgedessen ist das Plasma bei Ggw. bemerkenswerter Mengen von Phosphaten und Carbonaten gegen Veränderungen der Wasserstoff- oder Hydroxylionisation geschützt. Das Auftreten von Alkalität wird durch die Ggw. von freier CO<sub>2</sub> verhindert, und können große Mengen der S. absorbiert werden ohne Verlust der neutralen Rk. (Amer. Journ. Physiol. 18. 250—55. 1/4. 1907. HARVARD Medical School. Lab. of Biological Chemistry.) BRAHM.

A. Stutzer, *Untersuchungen über den Gehalt vegetabilischer Stoffe an Stickstoff, Phosphor und Schwefel in organischer Bindung.* In methodischer Hinsicht ist zu erwähnen, daß das vom Vf. angegebene Verf. zur Ermittlung des Gehaltes vege-



tabilischer Stoffe an P und S in organischer Bindung (Oxydationsschmelze mittels basischen Calciumnitrats, Ztschr. f. angew. Ch. 1907. 1637; C. 1907. II. 1811) sich auch bei den vorliegenden Unterss. bewährt hat. Entsprechend den Beobachtungen von E. SCHULZE konnte Vf. ebenfalls das Vorwalten organischer P-Verbb. (im Vergleich zu unorganischen) in den Pflanzen, besonders in den Samen finden; beim Schwefel konnte nach den bisherigen Unterss. dasselbe Verhalten konstatiert werden. Die in saurem Magensaft unl. Anteile von vegetabilischen Stoffen enthalten N, P und S in organischer Bindung; ein gleichbleibendes relatives Verhältnis zwischen den drei (wie auch zwischen nur zwei) dieser Elementarbestandteile ließ sich nicht konstatieren. Fütterungsverss. mit Schafen ergaben, daß der *Kot* eine größere Menge von *P und S in organischer Bindung* enthält, als nach der Beschaffenheit des Futters zu erwarten war. Dem *Kote* werden Stoffwechselprodd. beigemischt, die unl. P- und S-Verbb. enthalten. Über die Natur der organischen S-Verbb. kann bisher nichts Näheres ausgesagt werden. (Biochem. Ztschr. 7. 471—87. 14/1. 1908. [15/11. 1907.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. der Univ.) RONA.

H. Hérissey, *Über das Vorkommen von Amygdonitrilglucosid in Cerasus Padus Delarb.* (Arch. der Pharm. 245. 641—44. 18/1. — C. 1907. II. 1348.)

DÜSTERBEHN.

Amé Pictet und G. Court, *Über einige neue Pflanzenalkaloide.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 113—32. 15/2. Genf. Organ.-chem. Lab. der Univ. — C. 1907. II. 1854.)

BUSCH.

K. Landsteiner und H. Raubitschek, *Beobachtungen über Hämolyse und Hämagglutination.* Vf. konnten aus Trypanosomen hämolytische Stoffe gewinnen, die, nach ihrer Löslichkeit in A. zu urteilen, zu den Lipoiden gehören. In A. l., wahrscheinlich fettartige, hämolytische Stoffe sind auch in Bakterien und deren Kulturfiltraten vorhanden. — In den Samen von Papilionaceen, Bohnen, Erbsen, Linsen, Wicken finden sich Agglutinine, die Ähnlichkeit in ihrem agglutinierenden Verhalten mit dem Abrin und Ricin aufweisen, aber nicht giftig sind. Demnach können starken Hämagglutininen toxische Eigenschaften fehlen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 660—72. Wien.)

PROSKAUER.

Ernst Mangold, *Über den Glykogengehalt der Frösche.* Vf. faßt das Ergebnis seiner Unterss. in folgende Punkte zusammen. Vom gesamten Glykogengehalt der Frösche fand sich in der Leber stets mehr als die Hälfte, mindestens 50,5%, in maximo 77,68%. Als höchster Gesamtglykogengehalt eines Frosches wurden 1063,117 mg Glykogen (als Zucker 1146,837 mg), als niedrigster 339,815 mg Glykogen (als Zucker 366,575 mg) beobachtet. Der höchste Glykogengehalt einer Leber betrug 694,231 mg (als Zucker 748,9 mg), der niedrigste 201,46 mg Glykogen (als Zucker 217,325 mg). Der prozentische Minimalgehalt der Leber betrug 10,5307% Glykogen, der höchste 20,1613% Glykogen (als Zucker 21,749%). Dies ist der höchste bisher beobachtete Glykogengehalt eines tierischen Organes. Der prozentische Minimalgehalt eines Frosches betrug 0,7564% Glykogen, der höchste 2,7698% Glykogen. Dies ist der höchste bei Fröschen beobachtete Wert. Die Beziehungen des Lebergewichtes zum Körpergewicht geben keinen sicheren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Glykogengehaltes der Leber. Bei einem mit Strychnin bis zu stärksten, langdauernden Krämpfen vergifteten Frosch fanden sich in der Leber noch 10,830% Glykogen, in den Muskeln noch 0,72% Glykogen. Bei *Rana temporaria* wurden höhere Gesamtglykogenwerte u. ein beträchtlich höherer Durchschnittsgehalt der Leber an Glykogen beobachtet, als bei *esculenta*. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 309—26. 30/1. Greifswald. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.



**T. Brailsford Robertson**, *Die Natur der Oberflächenschichten in Zellen, deren Beziehung zur Permeabilität und zur Färbung der Gewebe durch Farbstoffe*. Zur Erklärung des Verhaltens der Gewebe gegenüber Farbstoffen stellte Vf. eine Reihe von Verss. über die relative Löslichkeit von Farbstoffen in Lipoiden und in W. an. Als Lipoiden wurden benutzt Äthylacetat, Äthylbutyrat und Äthylbenzoat, ferner Triolein und Olivenöl. Die Löslichkeit eines sauren Farbstoffs in den Lipoiden wurde durch Säurezusatz erhöht, die Löslichkeit eines basischen Farbstoffs durch Alkalizusatz. Die freien Farbstoffsäuren sind ungefähr ebenso l. in Lipoiden wie die freien Farbstoffbasen. Die Salze der basischen Farbstoffe sind in der Regel in einem kleinen Überschuß des Lipoids l., die Salze der sauren Farbstoffe dagegen nicht. Weitere Unterss. mit Geweben mit lipoidalem Charakter wurden mit Fettzellen im Omentum (Netz, Teil des Bauchfelles) und mit Erythrocyten ausgeführt. Es zeigte sich, daß in allen den Fällen, in denen die Fettzellen sich völlig färbten, die Farbstoffe aus alkal. Lsgg. leichter aufgenommen wurden als aus sauren Lsgg. Zwischen der Tiefe der Färbung des Bindegewebes und der Fettzellen bestehen keinerlei Beziehungen. Rote Blutkörperchen, die in einer Lsg. von 2,0 Sublimat, 10 ccm Formaldehyd und 100 ccm absol. A. fixiert waren, färbten sich in der Regel in sauren Farbstoffen, doch hängt dieses Färbvermögen nicht von der Lipoidlöslichkeit ab. Ein Zusatz von Casein, Gelatine, Protamin zu wss. Farbstofflsgg. stört die Verteilung des Farbstoffs zwischen dem W. und dem Lipoid. Diese Änderung ist für jeden Eiweißkörper charakteristisch, auch bilden letztere mit einzelnen Farbstoffen chemische Verb. Vf. führt dann des weiteren aus, daß die Theorie einer lipoidhaltigen Membran an der Oberfläche lebender Zellen in Verbindung mit einer Theorie der Färbung als einer festen Lsg. unhaltbar ist. Nach Ansicht des Vfs. befindet sich an der Oberfläche einer jeden lebenden Zelle eine dünne, optisch homogene, schwach l. Proteinmembran, unter welcher in vielen Fällen eine diskontinuierliche Lipoidschicht vorhanden sein kann. Auch über das Verhalten des Lecithins gegenüber Farbstoffen finden sich Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 1—34. Januar 1908. [19/10. 1907.] California-Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab.) BRAHM.

**Determeyer und Wagner**, *Untersuchungen über die Bedingungen der Lösung und der Fällung der Harnsäure im Harn*. Vf. zerlegten die festen Bestandteile des Harnes in einzelne Gruppen (Methode cf. Original) und untersuchten deren Lsgg. teils getrennt, teils in verschiedenen Kombinationen auf ihre Lösungsfähigkeit gegenüber der Harnsäure. Wie die Unterss. zeigen, sind die Bedingungen für die Lsg., bzw. Fällung der Harnsäure im Harn durch drei Momente gegeben: Lsg. unter Salzbildung durch anorganische Basen; Fällung unter Freiwerden der Harnsäure durch organische SS. (vor allem Hippursäure) Hinderung, bzw. Hemmung dieser Fällung durch gewisse organische Substanzen, z. B. Urochrom. (Biochem. Ztschr. 7. 369—95. 14/1. 1908. [12/11. 1907.] Bad Salzbrunn. Herzogl. Plessisches Lab.) RONA.

**Leonor Michaelis**, *Die Adsorptionsaffinitäten des Hefeinvertins*. Vf. versuchte, die Ladung des Hefeinvertins aus seinen Adsorptionsaffinitäten zu ermitteln. Von elektronegativen Adsorbentien (Kaolin, Mastix, Arsensulfid) wurde Invertin nicht oder kaum adsorbiert, von elektropositiven (kolloidale Eisenoxydlsg., Tonerde als Hydrogel) hingegen stark. Dadurch ist das Invertin als ein elektronegatives Kolloid charakterisiert. Das Ferment ist, wie weitere Verss. zeigen, im Zustand der Adsorptionsverb. noch wirksam; es braucht also nicht in Lsg. zu sein, um seine Wrkg. zu entfalten. Die Möglichkeit liegt vor, daß das Ferment auch in seiner scheinbar wss. Lsg. als mikroheterogene Phase enthalten ist. Die Adsorptionseigenschaften



des Fermentes kann man sehr gut zur Trennung desselben von eiweißartigen Beimengungen benutzen. (Biochem. Ztschr. 7. 488—92. 14/1. 1908. [27/11. 1907.] Berlin. Bakt. Lab. des Städt. Krankenhauses am Urban.)  
 ROMA.

C. A. Hertler, *Das Vorkommen von Skatol in menschlichen Eingeweiden*. Auf Grund seiner Unterss. über das V. von Skatol folgert Vf., daß dasselbe nicht immer im menschlichen Darminhalt vorhanden sei. Bei gesunden Kindern findet es sich nur selten und dann nur in Spuren. Bei gesunden Erwachsenen fehlt dasselbe häufig oder ist nur in Spuren vorhanden. Bei ungewöhnlicher Intestinalfäulnis beobachtet man manchmal eine Vermehrung des Skatols, die häufig von Indolvermehrung begleitet ist. Es können Fälle eintreten, in welchen in den Faeces Skatol vorkommt, Indol dagegen fehlt, obwohl die Anwesenheit von Indican im Harn auf eine Indolbildung in den Därmen schließen läßt. Eine vermehrte Skatolbildung konnte bei Personen festgestellt werden, die an einer intestinalen Gärungs-dyspepsie litten, welche durch putrefizierende anaerobe Bakterien hervorgerufen war. *Bacillus putrificus* und *Bacillus maligni oedematis* sind Skatolbildner. *Bacillus coli communis* erzeugt Indol und nur in Spuren Skatol. Die Bedingungen zur B. von Skatol sind grundverschieden von denen für die Indolbildung. Eine wichtige Zwischenstufe für die Skatolbildung bildet die Indolessigsäure. Zum praktischen *Nachweis von Skatol in Faeces* empfiehlt Vf., 20 g in einem Mörser mit wenig W. zu einem dünnen Brei zu verreiben, auf 300 ccm aufzufüllen, mit  $P_2O_5$  anzusäuern und der Dest. zu unterwerfen. Die Best. des Skatols und die Trennung vom Indol geschah nach dem früher mitgeteilten Verf. (Journ. of Biol. Chem. 2. 267—71; C. 1907. I. 70). (Journ. of Biol. Chem. 4. 101—9. Januar 1908. [7/12. 1907.])  
 BRAHM.

Hans Reuss, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Fischkörpers unter dem Einfluß seines Wachstums und des Wassers*. Die Arbeit enthält neben den physiologischen, auf die Wachstumsverhältnisse des Karpfens bezügliche Zahlen auch die Analysen von diesem Fisch (Lecithin, Asche, CaO, N). Die Zus. eines 3-sömmerigen Lausitzer Schuppenkarpfens, auf Trockensubstanz bezogen, betrug: 20,97 Fett, 1,15 Fettsäuren, 2,09 Lecithin, 12,39 Asche, 4,49 CaO, 10,68 N. Das ganze Tier enthält in g: 468,83 Trockensubstanz, 162,66 Fett + Fettsäuren, 9,84 Lecithin, 47,74 Asche, 17,26 CaO und 41,79 N. Die Zus. des W. ist von Einfluß auf das Wachstum und Ernährung der Tiere. (Ber. a. d. Kgl. Bayer. Biol. Vers.-Stat. München 1. 185—220. München. Physiol. Inst. tierärztl. Hochsch.)  
 PROSKAUER.

Lafayette B. Mendel und Philip H. Mitchell, *Chemische Studien über das Wachstum*. I. *Die invertierenden Fermente des Ernährungsvorgangs, besonders beim Embryo*. Das frühzeitige Auftreten der invertierenden Fermente in den Därmen des Embryo hängt mit der relativ frühen histologischen Entw. zusammen. Die proteolytischen Enzyme und die dieselben secernierenden Drüsen treten später auf. Am verbreitetsten ist die Maltase. Im Schweineembryo findet sich Maltase und Lactase, dagegen keine Sucrase. Nach der Geburt sind alle 3 Enzyme vorhanden. Lactase findet sich im erwachsenen Organismus nicht gleichmäßig in allen Teilen des Darmes verteilt. Die von PLIMMER, WEINLAND, PORTIER nachgewiesenen Differenzen werden dadurch erklärt, daß diese Forscher verschiedene Darmpartien untersuchten. Lactase fand sich bei Vögeln nie, Sucrase findet sich sowohl im erbrüteten Küken als auch in der erwachsenen Henne. Vf. glauben, auf Grund ihrer Verss. zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß die Säugetiere im jugendlichen Zustand mehr veranlagt sind, Milchzucker zu verarbeiten, als im erwachsenen Zu-



stand. (Amer. Journ. Physiol. 20. 81—96. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.)

BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Philip H. Mitchell, *Chemische Studien über das Wachstum*. II. *Die beim Purinstoffwechsel des Embryos beteiligten Fermente*. In der Leber des Schweineembryos wurde von Purinbasen nur Adenin und Guanin gefunden. Die Leber ist im jugendlichen Zustande zu autolytischen Veränderungen befähigt. Nucleasen spalten die Purinbasen aus den zugehörigen Nucleinsäuren ab. Adenase ist in der embryonalen Schweineleber vorhanden, dagegen keine Guanase. Ein Extrakt der embryonalen Eingeweide mit Ausnahme der Leber enthält Guanase. Diese ungleiche Verteilung der beiden Enzymrkk. scheint für die Anwesenheit von zwei spezifischen desamidierenden Enzymen zu sprechen. Die B. von Harnsäure aus präformierten oder zugefügten Purinbasen (Adenin oder Hypoxanthin) durch Extrakte von embryonalen Geweben zu zeigen, war bisher unmöglich. Die vorhergehende Oxydation von Hypoxanthin zu Xanthin ist zweifelhaft. Xanthooxydase ist in den embryonalen Eingeweiden des Schweines nicht vorhanden. Dagegen konnte dieselbe in der Leber erwachsener und auch saugender Tiere nachgewiesen werden. Im embryonalen Gewebsextrakt des Schweines wurde kein uricolytisches Ferment aufgefunden. Erst kurz vor oder nach der Geburt bildet sich dieses Enzym. Durch ihre Verss. glauben Vff. das V. eines spezifisch urocolytischen Enzyms bestätigt zu haben. Die benutzte Methodik ist im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 20. 97—116. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.)

BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über das Wachstum*. III. *Das Vorkommen des Glykogens im Schweineembryo*. Aus ihren Verss. über das V. des Glykogens in der Schweineleber schließen Vff., daß ein hoher Glykogengehalt für embryonales Gewebe nicht charakteristisch ist. Der Glykogengehalt wurde nirgends außergewöhnlich hoch gefunden. Die Verteilung ist im jugendlichen Organismus ähnlich wie bei erwachsenen Tieren, nur hat die Leber noch nicht die Glykogen aufspeichernde Funktion, wenigstens bei Schweinen. Der embryonale Glykogenstoffwechsel ist dem des erwachsenen Tieres ähnlich. Es erscheint unnötig, eine spezielle formative Kraft für das Glykogenvorkommen anzunehmen, vielmehr ist das Glykogen einfach als Reservestoff aufzufassen. (Amer. Journ. Physiol. 20. 117—26. 1/10. 1907. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.)

BRAHM.

Gennaro D'Errico, *Beitrag zum Studium der Wasserresorption durch das Magendarmrohr. Experimentelle Untersuchungen*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Purgiermittel u. Hungern schwächen beim Tiere die den osmotischen Druck der zirkulierenden Fl. regulierenden Kräfte. Nach intravasculären Injektionen von hypotonischen NaCl-Lsgg. geht das direkt in den Magen eingeführte Trinkwasser in den Darm über u. wird resorbiert. Nach intravasculären Injektionen von hypertotonischen NaCl-Lsgg. wird das direkt in den Magen eingeführte Trinkwasser weder von der Mucosa des Magens resorbiert, noch geht es in den Darm über. In welchem Sinne auch die molekulare Konzentration des Blutes eine Änderung erfahren hat, das direkt in den Darm eingeführte Trinkwasser wird resorbiert, und es nehmen die molekulare Konzentration, sowie die elektrische Leitfähigkeit des Blutserums entsprechend ab. (Biochem. Ztschr. 7. 338—60. 14/1. 1908. [7/11. 1907.] Neapel. Inst. f. exp. Physiol. d. K. Univ.)

RONA.

L. Popielski, *Über den Charakter der Sekretionstätigkeit des Pankreas unter*



dem Einfluß von Salzsäure und Darmextrakt (vgl. S. 539). Ausführliche Unterss. des Vf. zeigen, daß die Pankreassekretion durch Salzsäure, die in das Duodenum eingeführt wird, wie die, die durch einen salzsauren Auszug der Duodenalschleimhaut erzeugt wird, nicht identisch sind. Darmextrakt, mehrere Male hintereinander ins Blut eingeführt, ruft eine gewisse Unempfindlichkeit (Immunität) der Drüse hervor. Das Darmextrakt bewirkt außerdem bei der Injektion ins Blut eine ganze Reihe von anderen Erscheinungen: Ungerinnbarkeit des Blutes, Erniedrigung des Blutdruckes (infolge Lähmung der Gefäßnervendigungen) u. Speichelsekretion. Entgegen den Angaben von BAYLISS u. STARLING betont Vf. auf Grund eigener Verss., daß Blutdrucksenkung die notwendige Bedingung dafür ist, daß Darmextrakt Pankreassekretion hervorruft. Weitere Unterss. (bezgl. Einzelheiten cf. Original) führen zu dem Schluß, daß die Pankreassekretion unter dem Einfluß des Darmextraktes ganz denselben Ursprung wie die Lymphe hat. Der Mechanismus der Sekretion ist derselbe bei großen Atropingaben, wie bei Einführung von Pepton WITTE. Bei all diesen Vorgängen ist eine deutliche Abhängigkeit der Pankreassekretion erstens von der Blutdrucksenkung, zweitens von der Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes vorhanden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 239—64. 30/1. Lemberg. Inst. f. exper. Pharm. d. Univ.) RONA.

Leo F. Rettger, *Neue Studien über Fäulnis*. Auf Grund eingehender Verss. stellte Vf. fest, daß echte Fäulnis nur durch die Tätigkeit streng anaerober Bakterien bewirkt wird. *Bacillus tetani* entwickelt sehr geringe oder gar keine fäulniserzeugende Wrkgg. auf natives Eiweiß. Der *Bacillus* des malignen Ödems u. der Milzbrandbacillus zeigen verwandte morphologische u. biochemische Eigenschaften. *Bacillus aerogenes capsulatus* ist ursprünglich ein fermentativer Organismus. Öfters verändert er natives Eiweiß, jedoch gleicht dieser Abbau keiner echten Fäulnis. In normalem Faeces kommen *Bacillus putrificus* und *Bacillus maligni oedematis* vor, wahrscheinlich aber nur in Form von Sporen, wodurch dieselben die ungünstigen Bedingungen des menschlichen Darmes aushalten. (Journ. of Biol. Chem. 4. 45—55. Jan. 1908. [25/10. 1907.] Yale Univ. Sheffield. Lab. of Bacteriol. Hygiene.) BRAHM.

Siegfried Rosenberg, *Zur Frage des Duodenaldiabetes*. Die an Hunden ausgeführten Verss. des Vf. lassen vorläufig nur den Schluß zu, daß die Unterbrechung der nervösen Beziehungen zwischen Duodenum u. Pankreas beim Hunde nicht mit derselben Unfehlbarkeit zum Diabetes führt, wie dies nach PFLÜGERS Unterss. beim Frosch (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 267; 119. 295; C. 1907. II. 721. 1540) der Fall ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 358—62. 30/1. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. K. Landw. Hochsch.) RONA.

Adolf Jolles, *Über den Gesamtstoffwechsel vom chemischen Standpunkte*. In diesem Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des „Vereins österreichischer Chemiker“ am 21/12. 1907, gibt Vf. eine Übersicht über den im Titel erwähnten Gegenstand. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 32—38. 1/2. Wien.) RONA.

Lafayette B. Mendel und Robert Banks Gibson, *Beobachtungen über den Stickstoffstoffwechsel beim Menschen nach Entfernung der Milz*. Vf. teilen Verss. über den Einfluß der Splenektomie auf den N Stoffwechsel mit. Der Harn war sauer u. zeigte Urobilin- u. Indicanrk. Abweichungen gegen die Norm in bezug auf die Harnbestandteile konnten nicht festgestellt werden. (Amer. Journ. Physiol. 18. 201—12. 1/4. 1907. Yale Univ. Sheffield Laboratory of Physiological Chemistry.) BRAHM.

John B. Murlin, *Der Nährwert der Gelatine. II. Die Bedeutung des Glykokolls und der Kohlehydrate als Sparer von Körpereweiß.* Im Verfolg früherer Arbeiten (Amer. Journ. Physiol. 19. 285—313; C. 1907. II. 1927) konnte Vf. nachweisen, daß die körpereweißschützende Wrkg. der Gelatine nicht durch Dextrose, welche sich daraus im Laufe des Stoffwechsels bildet, bedingt wird. Der Wert als Eiweißsparer hängt mit dem Gehalt an N-haltigen Körpern zusammen. Beim Verfüßern von Glykokoll mit einem Überschuß an Kohlehydraten, entweder als alleiniger N-haltiger Körper oder mit einem anderen Proteinkörper zusammen, gelingt es, das Glykokoll im Körper festzulegen. Hierdurch erklärt sich der Umstand, daß große Mengen von Eiweiß durch Gelatine ersetzbar sind, unter Erhaltung des Stickstoffgleichgewichtes. Daß Glykokoll nur mit Hilfe von sehr großen Mengen Kohlehydrate im Organismus festgelegt werden kann, erklärt die Tatsache, daß Gelatine nicht als Stickstoffquelle dienen kann. Zwischen der Einnahme der Kohlehydrate u. der N-Ausscheidung bestehen bestimmte Beziehungen. Kohlehydrate, die nicht zur Verbrennung gelangen, sind geeigneter, die N-Ausscheidung herabzusetzen, als Kohlehydrate, die für die Erhaltung der potentiellen Energie in Frage kommen. Dies erklärt auch die Wichtigkeit überschüssiger Kohlehydratmengen bei der Genesung u. beim Wachstum. (Amer. Journ. Physiol. 20. 234—58. 1/10. 1907. New-York. Univ. and Bellevue Hospital Medical College. Physiol. Lab.)

BRAHM.

Fil. Bottazzi, G. D'Errico u. G. Japelli, *Wirkung der Viscositätsänderungen des Blutes auf die Harnabsonderung.* Die Verss. zeigen, daß nach intravenöser Injektion von hypertotonischer NaCl-Lsg. die Schnelligkeit der Harnabsonderung zuerst zu-, dann abnimmt, die molekulare Konzentration des Harns zuerst ab-, dann zunimmt, der osmotische Druck und die elektrische Leitfähigkeit des Blutserums beträchtlich zunehmen und die Viscosität des Blutserums beträchtlich abnimmt. Nach intravenösen Injektionen von Gelatinelsg. nimmt die Viscosität des Blutserums noch mehr die Viscosität des (defibrinierten) Blutes in toto beträchtlich zu, auch wenn vor oder nach der Gelatine oder gleichzeitig mit ihr eine hypertotonische NaCl-Lsg. in die Venen injiziert wird; die physiko-chemischen Eigenschaften des Harns zeigen dabei keine sehr bemerkenswerten Unterschiede im Vergleich mit demjenigen, welcher nach Injektion der hypertotonischen NaCl-Lsg. allein entnommen wird. In einigen Fällen zeigt der Harn nach intravenösen Injektionen von Gelatinelsgg. eine höhere als die normale Viscosität, was beweisen würde, daß die injizierte Gelatine, wenigstens in kleiner Menge, durch die Nieren ausgeschieden wird. (Biochem. Ztschr. 7. 421—30. 14/1. 1908. [29/11. 1907.] Neapel. Physiol. Inst. der Kgl. Univ.)

RONA.

Fil. Bottazzi, G. D'Errico und G. Japelli, *Wirkung des Adrenalins auf die Speichel- und Harnabsonderung.* Die Verss. der Vf. zeigen (Einzelheiten cf. Original), daß die der lokalen Einw. des Adrenalins ausgesetzten Submaxillarisdrüsen auf eine wiederholte starke Reizung der Chorda tympani nicht mehr reagieren: die Speichelabsonderung ist ganz aufgehoben. Erst einige Stunden nach der Einw. des Adrenalins ruft wiederholte, starke Reizung der Chorda die Absonderung eines zähen Speichels hervor. Bei der Injektion des Adrenalins in den Harnleiter nimmt die Geschwindigkeit der Absonderung des Harns in der entsprechenden Niere ab, der Harn selbst zeigt eine niedrigere molekulare Konzentration und eine geringere elektrische Leitfähigkeit als der von der nicht adrenalisierten Niere abgesonderte Harn. Im allgemeinen tritt die Wrkg. des Adrenalins auf die Nierengefäße viel weniger deutlich hervor als auf die Blutgefäße der Submaxillarisdrüse. Die beobachteten Wrkgg. sind jedoch zum Teil auch durch die direkte Einw. des Adre-



nalins auf die Drüsenzellen zu erklären. (Biochem. Ztschr. 7, 431—70. 14/1. 1908. [29/11. 1907.] Neapel. Physiol. Inst. der kgl. Univ.)  
 ROMA.

**W. Hein**, *Über die Wirkungen des Steinkohlenteers auf Fische und einige Wirbellose*. Die Teergifte wirken bei allen untersuchten Tierklassen als spezifische Nervengifte. Forellen von 8—8,5 cm Länge stehen in Verdünnungen von 1:80000 in 18—20 Stdn. noch mit Sicherheit um, größere Forellen sind etwas widerstandsfähiger; bei Verdünnungen von 1:233500 zeigen sie nervöse Reize der Kiemen, andere Fische (*Barbus*, *Aspius*, *Gobio*, *Salmo irideus*) sind etwas widerstandsfähiger. Der Teer bedarf im stehenden W. einer gewissen Zeit, um dasselbe mit Giften anzureichern. Das Maximum der Giftigkeit wird je nach der Dicke des Teerbelages und dem Teerquantum zu verschiedener Zeit eintreten. Je feiner die Verteilung des Teers auf der Unterlage oder im W. ist, desto rascher wird das Maximum der Giftigkeit eintreten. Im fließenden W. reichte eine durchschnittliche Verdünnung von ca. 1:235000 noch hin, um die typischen Erscheinungen des Kiemenreizes zu bewirken. — Das mit Teerwasser angereicherte W. behält seine Giftigkeit lange Zeit bei. Nachdem in den Verss. die höchste Giftigkeit mit der 12.—13. Stde. erreicht war, nahm die Giftigkeit bis zur 130.—140. Stde. ab, um dann bis zur 200. bis 210. Stde. um das 3—4-fache an seiner Wrkg. zu verlieren.

Die Teergifte verleihen dem Fleisch der Fische in Verdünnungen von 1:700000 nach 6 Stdn. einen geringen Geschmack. Verdünnungen von 1:40000 u. 1:20000 machen sie in 1. Stde. 40 Min. stark nach Teer schmeckend, resp. ungenießbar. Die untersuchten Wirbellosen scheinen im allgemeinen bedeutend widerstandskräftiger als die Fische zu sein. (Ber. a. d. Kgl. Bayer. Biol. Vers. Stat. München 1. 93—114. München.)  
 PROSKAUER.

**Carl J. Wiggers**, *Die Innervation der Cerebralgefäße durch Arzneistoffe beeinflusst*. Ausführlich beschreibt Vf. den Einfluß von Stimulantien, wie purgierende Salze, Ergotin;  $\text{BaCl}_2$  u. Eserin, ferner von hemmend wirkenden Substanzen,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{MgSO}_4$ , auf die Rollbewegungen der Peristaltik. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 20. 206—33. 1/10. 1907. Michigan Univ. Physiol. Lab.)  
 BRAHM.

**Frederic S. Lee**, *Der Einfluß normaler, Müdigkeit hervorrufender Substanzen auf den Muskel*. Vf. teilt eingehende Verss. über den Einfluß von Müdigkeit hervorrufende Substanzen, wie  $\text{CO}_2$ , Paramilchsäure u. Kaliummonophosphat auf die Aktivität u. Leistungsfähigkeit der Muskeln mit. (Amer. Journ. Physiol. 20. 170 bis 179. 1/10. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons. Columbia Univ. Department of Physiol.)  
 BRAHM.

**G. W. Hall**, *Über Glucolyse*. Durch Unterss. über den Mechanismus der Zerstörung von d-Glucose im tierischen Organismus konnte Vf. feststellen, daß Pankreas allein keine bemerkenswerten Mengen von d-Glucose zerstört, Muskeln dagegen kleine Mengen. Eine Mischung von Pankreassaft u. Muskelsaft zerstört erhebliche Mengen d-Glucose. Diese Mischung wirkt noch kräftiger, wenn an Stelle von Pankreassaft ein alkoh. Extrakt von gekochtem Pankreas tritt. Das aktive Prinzip des Pankreas wird völlig durch Phosphorwolframsäure ausgefällt. Arabinose, Lactose und Lävulose, den gleichen Einflüssen ausgesetzt, werden nicht angegriffen. Trypsin oder andere Bestandteile des Pankreas besitzen einen schädigenden Einfluß auf die aktive Muskelsubstanz. Die Benutzung von Mono- und Dinatriumphosphat zur Erhaltung der Neutralität ist bei den vorliegenden Verss. empfehlens-

wert. Bakterienwrkgg. waren bei den vorliegenden Verss. ausgeschlossen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 283—94. 1/4. 1907. HARVARD Medical School. Biolog.-chem. Lab.)  
BRAHM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

A. J. J. Vandevelde und L. Bosmans, *Über den Einfluß von Kohlehydraten auf die Gärung des Brotteigs*. Untersucht wurden in W. unl. u. l. Stärke, Dextrin, Saccharose und Glucose in ihrer Wrkg. auf die Brotgärung. Stärke und Dextrin über einen weniger deutlichen Einfluß aus, die Wrkg. von Rohr- und Traubenzucker aber war sehr bemerkbar. Dextrin steht in seiner Wrkg. zwischen Stärke u. Zucker. Am Anfang der Gärung (nach 4 Stunden) übt die Konzentration einen ungünstigen Einfluß aus; je höher die Konzentration, um so langsamer die Gärung. Nach 24 Stunden aber zeigt sich nur noch mit Stärke und Dextrin eine Verlangsamung, während sich bei Rohr- und Traubenzucker mit rund 10% ein Optimum entwickelt. Als Disaccharid wurde dann noch Lactose in den Kreis der Unters. gezogen. Sie übt einen noch günstigeren Einfluß auf die Brotgärung aus als Trauben- und Rohrzucker und kommt allein für die gärungsgünstige Wrkg. der Milch im Brot in Betracht, weil von den übrigen Milchbestandteilen die Fette keinen Einfluß, die Caseine aber nur einen schlechten haben. (Koninklijke Vlaamse Academie voor Taal- und Letterkunde 1907. 29 Seiten. [Dez. 1907.] Gent. Nahrungsmittelschule. Sep. v. Vff.)  
LEIMBACH.

Gerda Troili-Petersson, *Studien über das Wachstum des Bacterium typhosum und des Vibrio cholerae in sterilisierten und nicht sterilisierten Abfallstoffen und Abwässern*. Typhusbazillen vermehren sich reichlich in sterilen Extrakten von verwestem Seegras u. Laub, ebenso in Sinkstoffen vom Boden des Norrströms (Stockholm) und im Filterschlamm, weniger im Bilschwasser und kaum im Kloakenwasser. Die Choleravibrionen verhielten sich ähnlich, nur daß sie auch im Bilschwasser reichlich wuchsen. Die Typhusbazillen können sich bei Ggw. von Wasserbakterien im Filterschlamm stark vermehren, und haben sich in einer mit Filterschlamm bedeckten hohen Sandschicht auch zu den unteren Teilen desselben verbreitet. Die Verss. über das Wachstum der Choleravibrionen bei Ggw. von anderen Bakterien sind noch nicht abgeschlossen, sie deuten aber darauf hin, daß eine Vermehrung dieser Vibrionen in nicht sterilem Bilschwasser sowie Filterschlamm mit Zusatz von nichtsterilem Leitungswasser unter Umständen stattfinden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 5—15. Stockholm. Hyg. Inst.)  
PROSKAUER.

S. Krzemieniewski, *Physiologische Untersuchungen über Azotobacter chroococcum Beij.* (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 560; C. 1907. I. 1701.) Das Maximum an N-Gewinn erzielt man in mit frischer Erde geimpften Nährsgg.; es wird CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> gebildet, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> verbraucht. In Reinkulturen von *Azotobacter chroococcum* ist der Stickstoffgewinn viel geringer; es wird dabei ebenfalls reichlich O<sub>2</sub> verbraucht, und CO<sub>2</sub>, aber kein H<sub>2</sub>, gebildet. Versetzt man die mit der Reinkultur geimpfte Lsg. mit pasteurisierter oder sterilisierter Erde, so bekommt man wieder ansehnliche N-Gewinne. Was. Bodenauszüge, bei 120° im Autoklaven gewonnen, erhöhen die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakter nicht, wohl aber l. oder unl. Salze von Humusstoffen. Die N-Gewinne in Reinkulturen sind bei konstanter Menge von humus-sauren Salzen von der Menge Glucose in der Nährsg. abhängig und umgekehrt. — Enthält die Nährfl. Glucose, so ist das Verhältnis CO<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> > 1, bei Mannit < 1, stets aber nahezu = 1. Azotobakter ist ausgesprochen



aerob; die intramolekulare Atmung ist sehr gering. Reinkulturen bilden weder S. noch A., und als einziges gasförmiges Prod.  $\text{CO}_2$ . (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 746—49. Juli 1907. Krakau. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**B. Doerr und H. Raubitschek**, *Über ein neues Desinfektionsverfahren mit Formalin auf kaltem Wege*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 77 bis 81. 8/10. 1907. 179—91. 24/10. 1907. Bakter. Lab. der K. u. K. Militär-sanit.-Komit. — C. 1907. II. 829).  
PROSKAUER.

**Alois Kreidl u. Alfred Neumann**, *Über einen neuen Formbestandteil in der Milch (Lactokonien)*. Im ultramkr. Bild unterscheidet sich die Frauenmilch von Kuh-, Kaninchen-, Katzen-, Hunde- u. Meerschweinchenmilch durch die Abwesenheit eines korpuskulären Elementes. In den erwähnten Milcharten ist das Plasma dicht erfüllt von einer großen Menge kleinster Teilchen, welche lebhaft molekulare Bewegung besitzen. Verff. sind mit Verss. beschäftigt, die Natur dieser Teilchen, die sie vorläufig Lactokonien nennen, festzustellen. (Wien. klin. Wchschr. 21. 23. 13/2. Wien. Physiol. Anst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

**Hans Much**, *Über Bakteriocidine in Perhydrasemilch*. Die 4 Stdn. alte Perhydrasemilch (Dtsch. Med. Wochenschr. 32. 1729; C. 1906. II. 1860) erwies sich Typhusbazillen, dem Staphylococcus pyogenes aureus und auch Colibazillen gegenüber von baktericider Wrkg., womit gleichzeitig der Beweis für die Ggw. baktericider Stoffe in der Kuhmilch überhaupt gegenüber denselben Bakterien einwandfrei erbracht ist. Auch die erst nach 24 Stdn. vom  $\text{H}_2\text{O}_2$  befreite Perhydrasemilch zeigte sich gegen die beiden erstgenannten Bakterienarten baktericid. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Behandlung schadet also nicht nur nicht der baktericiden Kraft, sondern übt vielmehr noch eine konservierende Wrkg. aus. Bei der auf  $50^\circ$  erwärmten Perhydrasemilch trat nur die Wrkg. gegen Colibakterien nicht mehr zutage; die letzteren zeigten nur eine Entwicklungshemmung. In der Perhydrasemagermilch, d. h. also in der Kuhmagermilch überhaupt, kommt gleichfalls gegen Typhuskeime u. Staphylokokken deutliche Bakteriocidine zustande. Milch, der erst 20 Stdn. nach dem Melken  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt wurde (atypisch hergestellte Perhydrasemilch), erwies sich zwar keimfrei, aber ihre baktericide Kraft war nicht mehr so einwandfrei erkenntlich, wie in den Proben mit gleichaltriger, typisch hergestellter Perhydrasemilch. Man konnte hier nur eine Wachstumshemmung in den Rohmilchproben gegenüber den Proben mit gekochter Milch erkennen.

Durch das Perhydraserverf. ist es also möglich, die Bakteriocidine durch 24 Stdn. in der Milch zu erhalten, was bei gewöhnlicher roher Kuhmilch nicht möglich ist. (Münch. med. Wchschr. 55. 384—86. 25/2. Hamburg. Abtlg. f. exper. Therap. des Eppendorfer Krankenh.)  
PROSKAUER.

**H. Matthes und F. Streitberger**, *Über die Refraktion des Butterfettes, der Margarine, des Schweinefettes, des Cocosfettes, des Kakaofettes und deren wasserunlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren*. Vf. haben die von ihnen und teilweise von Fritz Müller für einige Fette und deren Fettsäuren ermittelten Refraktometerwerte in Tabellen zusammengestellt. Demnach liegt die Differenz zwischen der Refraktion des Fettes und der nichtflüchtigen Fettsäuren bei den ermittelten Werten innerhalb folgender Grenzen: Butter 11,2—11,5, Margarine 13,2—13,7, Cocosfett 16,1—16,5, Schweinefett 13,2—14,5, Kakaobutter 12,4—12,7. Auf Grund dieser Resultate be-

zeichnen die Vf. die Hoffnungen HOTONS (Rev. intern. des falsific. 19. 115; C. 1907. I. 579), daß es mit Hilfe der Refraktionsdifferenzen von Fetten und Fettsäuren gelingen werde, Fälschungen nachzuweisen, als nicht erfüllt. (Pharm. Zentralhalle 49. 119—21. 13/2. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.)  
HEIDUSCHKA.

E. Kayser und E. Manceau, *Über das Zähewerden der Weine*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 725; 143. 247; C. 1906. I. 1448; II. 697.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit konstatierten Vf. die Ggw. von 2 Gruppen von Bakterien der genannten Krankheit. Die Keime der ersten Gruppe sind bereits beschrieben; sie bilden nahezu geradlinige Ketten, vermehren sich in der zuckerhaltigen Peptonbouillon sehr leicht, sind gegen ziemlich beträchtliche Säuremengen beständig und greifen die Lävulose rascher als die übrigen Zucker an. Die Mikroorganismen der zweiten Gruppe zeigen ebenfalls die Form des kurzen Stäbchens, sind in langen, gekrümmten Ketten angeordnet, sind weit empfindlicher gegen S. und greifen vorzugsweise die Glucose an; die Peptonbouillon behagt ihnen weniger. Außerdem spielen gewisse aerobe Mikroorganismen eine wichtige Rolle in der Krankheit des Zähewerdens der Weine, und zwar nicht nur dadurch, daß sie die Vermehrung der anaeroben Keime des Zähewerdens bewirken oder erleichtern, indem sie dieselben gegen die Einw. der Luft schützen, sondern auch dadurch, daß sie mit diesen Keimen wirkliche Vereinigungen bilden. Die fremden Keime können die Vorliebe der Bakterien des Zähewerdens für gewisse Zucker modifizieren. Unter diesen fremden Mikroorganismen fanden Vf. Hefen, Mycodermen u. 4 aerobe, von MANCEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 352; C. 1907. II. 1006) bereits als Erreger der Blausucht der Champagnerweine gekennzeichnete Mikroben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 92—94. [13/1.\*].)  
DÜSTERBEHN.

Otto Rammstedt, *Fettreicher und fettarmer Kakao*. Nach Meinung des Vf. haben fettreicher und fettarmer Kakao ihre Berechtigung. Die gegnerischen Ansichten versucht er zu widerlegen, indem er ihnen die Feststellungen derjenigen Autoren, die sich in ähnlichem Sinne wie er aussprechen, gegenüberstellt. Auch wendet sich Vf. gegen die Festsetzung einer Fettgrenze, nach seiner Ansicht ist nur die möglichst genaue Angabe des Fettgehaltes anzustreben. (Apoth.-Ztg. 23. 123—25. 12/2.)  
HEIDUSCHKA.

A. Goris und L. Crété, *Untersuchungen über das „Mehl von Nette“ genannte Fruchtfleisch*. Das Mehl von Nette (oder Nété, bzw. Néré), ein Nahrungsmittel der Eingeborenen des tropischen Afrikas, führt seinen Namen mit Unrecht, da es keine Stärke enthält. Es ist das im reifen Zustande trockene, zerreibliche Fruchtfleisch der Schoten von *Parkia biglobosa* Benth. Eine etwa 2 Monate alte Probe enthielt 4,90% W., 4,96% Asche, 0,383% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,624% Gesamt-N, 1,30% in CS<sub>2</sub> l., 56,67% in A. l., 72,00% in W. l. Stoffe. Die in CS<sub>2</sub> l. Substanz, eine rötlichgelbe M. von Butterkonsistenz, enthielt außer Fett ein Cholesterin. Die in W. l., in A. unl. Substanz bestand aus Pektin. Die in W. und A. l. Substanz ist ein Gemisch von Saccharose, Glucose und Lävulose, und zwar enthält die Pulpa 25% Saccharose und 20,50% Glucose + Lävulose. Da anscheinend mit der Zeit der Saccharosegehalt der Pulpa abnimmt, dürfte er in der ganz frischen Frucht noch größer sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 187—89. [27/1.\*].)  
DÜSTERBEHN.



## Medizinische Chemie.

L. Mohr, *Untersuchungen über den Diabetes melitus*. Vf. studiert die Diabetesfrage durch Stoffwechselversuche an gesunden und diabeteskranken Hunden im ZUNTZschen Respirationsapp. Dabei wird der vielfach bewiesene, abnorm hohe Eiweißzerfall im diabetischen Organismus bestätigt. Nach Pankreasexstirpation zeigt sich eine bedeutende Steigerung des Gesamtstoffwechsels, u. zwar derart, daß sie nicht allein durch geringere Ausnützung der Nahrung infolge mangelhafter Fett- und Eiweißverdauung bedingt sein kann, sondern auch auf einer durch den Ausfall des Pankreas verursachten Störung in der gesamten Ernährung beruhen muß. Dafür spricht auch eine bedeutende Erniedrigung des Respirationsquotienten ( $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ ), die noch größer ist, als durch eine Umwandlung von Fett in Zucker erklärt werden könnte. Die von FALTA, STÄHELIN und GROTHE (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 199; C. 1907. II. 1003) vermutete Zuckerretention im diabetischen Organismus wird experimentell bewiesen, indem das Serum eines pankreaslosen Hundes, dessen Harn zuckerfrei war, einen Zuckergehalt von 0,32% hatte. Fraktionierte Gasanalysen bei reiner Eiweißnahrung führen zu dem Schluß, daß der Diabetiker wie der Gesunde aus dem Eiweiß Zucker bildet (Erniedrigung des Respirationsquotienten) und diesen oxydiert (Erhöhung des Respirationsquotienten), daß aber die Verbrennung beim Diabetiker später (langsamer) in Gang kommt als beim Gesunden. Daß das Oxydationsvermögen für die Kohlehydratmolekel noch vorhanden ist, wird durch Best. des respiratorischen Quotienten und des Harnzuckers nach intravenöser Injektion von Rohrzuckerlg. bestätigt. Die Resultate LÜTHJES (Ztschr. f. klin. Med. 42. 402), wonach eine Gesetzmäßigkeit zwischen Außentemperatur u. Glykosurie besteht, werden nicht bestätigt. Vf. widerlegt die Theorie LÜTHJES, wonach in der Kälte aus Eiweiß mehr Zucker gebildet werden soll als in der Wärme. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 910—46. 1907. Berlin. II. Med. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Hugh Mc Guigan und Clyde Brooks, *Der Mechanismus der experimentellen Glucosurie*. Experimentelle Glucosurie ist nicht die Ursache einer gesteigerten fermentativen Aktivität. Unter dem Einfluß von Ptyalin beschleunigen alle Eiweißkörper die B. von Zucker. Freier Zucker im Blut tritt leicht in den Harn über; infolgedessen muß der normalerweise im Blute enthaltene Zucker mit einem großen Molekül gepaart sein, welches dessen Durchgang durch das Nierenepithel hindert, oder aber das Nierenepithel besitzt keinen selektiven Einfluß auf diese Verb. Bei Ggw. von freiem Zucker im Blut schützt  $\text{CaCl}_2$  denselben nicht vor dem Durchgang durch das Nierenepithel. Die Permeabilität der Niere hat nur geringen Einfluß auf den Mechanismus der experimentellen Glucosurie. Die Pathologie derselben ist wahrscheinlich bedingt durch Änderungen der protoplasmatischen Aktivität der Zelle und ist unabhängig von der fermentativen Aktivität. Der Mechanismus der experimentellen Glucosurie beruht wahrscheinlich auf einer anormalen Aufspaltung einer Glykogenproteinverb. Alle Salze, welche diese Spaltung bewirken, führen Glucosurie herbei. Durch Bildung einer stabilen Verb., vielleicht im Sinne  $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Protein} \\ \text{Glykogen} \end{matrix}$ , verhindert  $\text{CaCl}_2$  das Auftreten der Glucosurie. (Amer. Journ. Physiol. 18. 256—66. 1/4. 1907. Washington. Univ. Physiolog. Lab. und Chicago. Univ. HULL. Physiolog. Lab.)

BRAHM.

Theo C. Burnett, *Die Erzeugung von Glucosurie bei Kaninchen durch intravenöse Injektion von Seewasser, das dem Blute isotonisch gemacht wurde*. Durch

Verss. an Kaninchen konnte Vf. nachweisen, daß die durch intravenöse Injektion von Seewasser herbeigeführte Glucosurie durch die darin enthaltenen Mg-Salze bewirkt wird. (Journ. of Biol. Chem. 4. 57—62. Jan. 1908. [11/11. 1907.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab.) BRAHM.

K. Ehrmann, *Über Albuminurie und über die Ausscheidungsverhältnisse der Salicylsäure aus dem Organismus von Gesunden und Gelenkrheumatikern*. Normale Individuen vertragen, nach den Verss. an Menschen und Tieren, 5 g Natrium-salicylat pro die; bei fortgesetzten Dosen trat nur in wenigen Fällen Albuminurie auf, die aber trotz fortgesetzter Verabreichung nach einer einmaligen Dosis wieder verschwand. Bei den Versuchspersonen, die einmal Eiweiß ausgeschieden hatten, trat die Albuminurie auf, sobald sie Salicylat nahmen. Die stärkste Ausscheidung von Salicylsäure fiel nicht mit dem Auftreten von Eiweiß zusammen. — Die Dauer der Salicylsäureausscheidung betrug meist 36—48 Stunden; gleichzeitige Einnahme von Alkalien beschleunigte die Ausscheidung. (Münch. med. Wchschr. 54. Nr. 52. Berlin. Experim. biol. Abtlg. Patholog. Inst. Univ. Berlin. Sep. v. Vf.) PROSK.

B. J. Dryfuss, *Chemische Untersuchungen über die Ätiologie der Eklampsie*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Der Unterschied im Gehalt an nichtkoagulablem Stickstoff in normalen und eklamptischen Placenten deutet auf die Möglichkeit hin, daß im eklamptischen Organe eine Autolyse stattgefunden hat. Bei Prüfung auf Selbstverdauung findet man, daß gewisse Enzyme aktiver sind als bei Autolyse im selben Stadium eines normalen Organes; außerdem kann man noch die verstärkenden Wrkgg. anderer Enzyme (darunter hauptsächlich die eines von SAVARÉ entdeckten das Blut koagulierenden Enzymes) als Kausalfaktor bei der Entstehung der Eklampsie hinzurechnen. Die Milchsäure ist nicht die Ursache der Eklampsie. (Biochem. Ztschr. 7. 493—524. 14/1. 1908. [4/10. 1907.] New-York. Department of Chemistry, CORNELL Univ. Medical College.) RONA.

## Pharmazeutische Chemie.

F. Zernik, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel des Jahres 1907*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 81; C. 1907. I. 1065). In dem vorliegenden Ref. sind nur die an a. O. nicht erwähnten Mittel genannt worden. — Das *Autan* (C. 1907. I. 420), welches beim Aufbewahren an Wirksamkeit verlor, kommt jetzt nicht mehr in gemischtem Zustande in den Handel; die Komponenten sind durch gesonderte Verpackung getrennt und mischen sich erst beim Ausleeren in das Entwicklungsgefäß. — *Ptyophagon* ist ein mit NaOH versetztes Kresolpräparat, das in 3,5 und 7 g schweren Tabletten in den Handel kommt. — *Paralysol* sollte nach SEEL aus 15% fester Seife und 85% der p-Verb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OK}$  bestehen, während nach der vom Vf. ausgeführten Unters. die Paralysolpastillen in runden Zahlen aus 75% einer Mischung aus etwa gleichen Teilen m- u. p-Kresol in Form der festen Kaliumdoppelverb., 15% Natronseife, 10% Talkum und Bolus und etwas Cumarin bestehen. — *Formidin* (C. 1907. I. 1450) ist kein chemisch einheitliches Prod. — Bei der Unters. von 2 weiteren Proben *Jodofan* (l. c.) fand Vf. nur 3,5% Jod anstatt der berechneten 47,75%. — *Eston*, *Subeston* und *Formeston* (C. 1907. II. 352. 1931) erwiesen sich bei der vom Vf. ausgeführten Unters. als aluminium-sulfathaltig und entsprachen den von den Fabrikanten angegebenen Formeln nicht. — *Bleno-Lenicet* ist eine 5—10%ig. Verreibung von Lenicet mit *Euvaseline*, einem Gemisch von weißer Vaseline, reinem Ceresin u. wasserfreiem Lanolin. — *Sulfoid* ist kolloidaler S, welcher nach dem Verf. des DRP. Nr. 164664 (C. 1905. II. 1754)



dargestellt wird, bei der Aufbewahrung aber teilweise in die unl., krystallisierte Modifikation übergeht.

*Euscolol* ist optisch inaktives Scopolamin. — *Diäthylbarbitursäure-Höchst* ist identisch mit Veronal, *Dipropylbarbitursäure-Höchst* mit Proponal. — *Tylmarin* ist Acetyl-o-cumarsäure, *Salamid* Salicylsäureamid. — *Monotal* (C. 1907. I. 1449) heißt jetzt der Methylglykolsäureester des Guajakols. — *Sophol* (DRP. Nr. 188435; C. 1908. I. 74) enthält jetzt konstant 20% Ag; es darf wie Protargol nur in der Kälte gel. werden. — *Ferrosin* (jetzt *Phosidin* genannt) und *Asferrin* (*Asferyl*) sind phosphorsäure, bezw. arsensaure Eisensalze, die durch Behandlung mit Weinsäure in l. Form gebracht und aus dieser Lsg. wieder abgeschieden sind; unl. in verd. SS., l. in Alkalien und  $\text{NH}_3$ . Im *Hydrarsyl* dürfte das entsprechende saure Quecksilber-Arsensäuresalz vorliegen. Phosidin, ein gelbliches, lichtempfindliches Pulver, soll 12% Fe, Asferyl, ein grünlichgelbes Pulver, 23% As und 18% Fe, Hydrarsyl, ein weißes Krystallpulver, 40% Hg u. 24% As enthalten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 4—32. [9/1.\*] Steglitz) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über das angebliche Triphenocollcitrat (Citrocoll)*. (Vgl. die Mitteilung von ZERNIK über *Aspirophen*, C. 1907. I. 1065). Das Citrocoll, angeblich neutrales citronensaures Amidoacet-p-phenetidin,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , F. 193°, dargestellt aus Amidoacet-p-phenetidin und Citronensäure, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch. Wurde das Citrocoll wiederholt mit absol. A. ausgekocht, so ging eine Substanz von noch unaufgeklärter Konstitution, weiße Blättchen aus sd. W., F. 192—193°, in Lsg., während *einfach citronensaures Phenocoll*,  $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , prismatische Nadeln aus W., F. 198—200°, zurückblieb. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 42—44. [21/12. 1907.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über den Wassergehalt des Atoxyls*. Der Wassergehalt des Atoxyls weist nicht unerhebliche Schwankungen auf. Vf. fand Werte zwischen 22,85 und 25,86%; berechnet für 5 Mol.: 27,36%, für 4 Mol.: 23,17%, für 3 Mol.: 18,44%. Vf. verlangt, daß das Atoxyl mit einem konstanten Wassergehalt in den Handel gebracht wird. (Apoth.-Ztg. 23. 68. 25/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

E. M. Houghton und H. C. Hamilton, *Eine pharmakologische Studie über Cannabis Americana (Cannabis sativa)*. Vf. stellten durch Vers. fest, daß die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika u. Mexiko gewachsene Cannabis sativa mindestens ebenso wirksam ist, als die indische Pflanze. Ferner geben sie eine Methode an, wie man zuverlässig die physiologische Wrkg. von *Hanf* bei Hunden bestimmen kann. (Amer. Journ. Pharm. 80. 16—20. Januar 1908. [September 1907.] Detroit, Mich. Vortrag vor der wissenschaftlichen Abteil. der Amer. Pharm. Ges.) HEIDUSCHKA.

## Mineralogische und geologische Chemie.

M. Ssldorenko, *Beschreibung einiger Mineralien und Gesteine aus den Gipslagerstätten des Chotinschen Kreises im Gouvernement Bessarabien*. *Amorpher Schwefel*, wie die künstlich gewonnene Schwefelblüte im Gemenge mit krystallinischem, also nur teilweise in  $\text{CS}_2$  l., bildet pulverige Belege auf Gipsbruchflächen (erstes sicheres natürliches Vorkommen). *Pseudomorphosen von Schwefel nach Cölestin* finden sich in weichem Kalkstein unweit der Stadt Schabelman. (Mem. Soc. Natur. d. l. Nouvelle-Russie [Odessa] 27. 107 N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 377—80. 25/1. Ref. DOSS.) HAZARD.

Edgar T. Wherry, *Radioaktive Mineralien aus Pennsylvania und ihre Einwirkung auf die photographische Platte*. Die Verss. wurden angestellt, indem CRAMERSche X-Strahlenplatten, in schwarzes Papier gewickelt, gewöhnlich 3 Wochen lang der Einw. der aufgelegten Mineralien ausgesetzt und dann in einem aus 2 Teilen Metol und 1 Teil Hydrochinon bestehenden Entwickler von gegenüber der gewöhnlichen doppelten Konzentration 10 Minuten lang entwickelt wurden. Die namentlich in Pegmatiten hoch metamorpher Schiefer und Gneise Pennsylvanians enthaltenen geprüften Mineralien führen zum Teil über 50% Uran und lieferten in diesem Falle schon nach einer Stunde deutliche Bilder. Die Niobate waren alle aktiv, gewöhnlich aber nur schwach, der Euxenit von Morton gab einen sehr starken Druck, mag aber auch 10 oder mehr % Uran enthalten. Die Monazite, Allanite und Zirkone waren aktiv, der Lanthanit aber ergab ein negatives Resultat, desgleichen Rutil, Titanit, Scheelit und Orthoklas. Im allgemeinen wurde die Erfahrung bestätigt, daß Uran oder Thor anwesend sein müssen, wenn die Platte beeinflußt werden soll. Die Gesamtheit der Verss. und Resultate ist in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. Franklin Inst. 165. 59—78. [7/11.\* 1907.]) ETZOLD.

I. Ssamollow, *Über Goldkrystalle aus der Goldwäsche Wernyi (Lenaer Goldrayon)*. Die Analyse 92,02 Au, 8,20 Ag, Sp. Fe führt auf die Formel  $Au_6Ag$ ,  $D^{14}$ . 18,14. (Verh. Min. Ges. St. Petersburg 43. 237—42; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 353. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

G. Katterfeld, *Über Platin in einem uralischen Schwefelkies*. Ein aus der Andrejewskijgrube bei Issetzk stammender Pyritwürfel enthält 0,00029 Pt, 0,00005 Au, 0,00009 Ag, Sp. Cu. (Bull. Soc. ouralienne d'amat. d. sc. nat. 25. 6—7; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 354. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

G. Lindström, *Über das sogenannte Tellurwismut von Riddarhyttan*. Das von BERZELIUS als Tellurwismut beschriebene Mineral besteht aus 79,47 Bi, 0,57 Cu, 0,17 Fe, 18,42 S, 0,95 Te, 0,50 Unl., ist also *Wismutglanz*. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 28. 198; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 356. 25/1. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

W. J. H. Moll, *Die Dispersion des Steinsalzes*. Die Dispersion des Steinsalzes haben RUBENS (Ann. der Physik [3] 60. 724) u. LANGLEY (Ann. Astr. Obs. of the Smiths. Inst. 1900. 1.) durch die Formel von KETTELER dargestellt und im sichtbaren Gebiet befriedigende Übereinstimmung gefunden. Für längere Wellen ist die Beziehung zwischen Brechungsindex und Wellenlänge komplizierter, sie kann nicht durch eine Gleichung mit nur 3 Konstanten wiedergegeben werden, und die Formeln dieser beiden Forscher zeigen daher im infraroten Teile des Spektrums merkliche Abweichungen. Eine Formel, die MARTENS im ultravioletten Teil des Spektrums gewonnen hat (Ann. der Physik [4] 6. 603), stimmt mit der von LANGLEY befriedigend überein, allerdings müßten noch Temperaturkorrekturen angebracht werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 135—42.) SACKUR.

G. T. Prior, *Dundasit aus North-Wales*. Der bisher nur aus Tasmanien bekannte Dundasit fand sich zusammen mit Allophanakugeln in einer M. lose zusammenhängender, langprismatischer Cerussitkrystalle auf der Welsh Foxdale-Grube nahe Trefriw, Carnarvonshire, Wales, bildet weiße, sphärische Aggregate oder Büschel von Nadeln, hat D. 3,25, Härte 2, Glasglanz, ist dem Dawsonit physikalisch und chemisch verwandt und hat nach der Analyse die Formel  $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$  oder  $PbH_2(CO_3)_2Al_2(OH)_6$ .



Pb <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (über 100°)	H <sub>2</sub> O (bis 100°)	Unl.	Summe
43,20	21,39	1,61	16,45	13,60	1,41	1,80	99,46.

(Min. Mag. 14. 167—69; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 357. 25/1. Ref. BUSZ.)  
HAZARD.

Hj. Sjögren, *Über Igelströms Chondroarsenit von Pajsberg*. FLINK fand an ISELSTRÖMS Originalmaterial physikalische, MAUZELIUS (siehe unten) chemische Übereinstimmung mit dem *Sarkinit*, so daß der Name Chondroarsenit zu streichen ist.

As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	CaO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Unl. (BaSO <sub>4</sub> )	Summe
41,02	50,91	0,28	1,99	3,33	1,80	0,93	100,26.

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 28. 401; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 375 bis 376. 25/1. Ref. SCHEIBE.)  
HAZARD.

P. Ssustschinsky, *Über einen Fall von künstlicher Sillimanit- und Magnetitbildung*. In einem Ofen ist beim Brennen von Porzellan geschmolzener Pyrit auf einen Porzellanteller geflossen, wobei die genannten Minerale entstanden sind. (Compt. rend. Soc. Natur. St. Pétersbourg 37. 158—66. 192—96; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 371. 25/1. Ref. DOSS.)  
HAZARD.

G. Tschernik, *Resultate der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einiger Stufen von skandinavischen Gadoliniten*. Es wurden einige Analysen ähnlich wie Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 287; C. 1904. I. 1218 durchgeführt, daraus die Formeln berechnet und mit den Resultaten sonstiger Analysen verglichen. Da dieser Vergleich nicht zu befriedigender Übereinstimmung führt, so wird hier auf die Wiedergabe der Analysen und Formeln verzichtet. (Verh. Min. Ges. St. Petersburg 43. 467—520; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 361—68. 25/1. Ref. DOSS.)  
HAZARD.

Alessandro Roccati, *Rhodonit von Chiaves und einem anderen Orte der Valli di Lanzo*. Vf. fand den Rhodonit in Verb. mit Braunit anstehend in gestörtem Gneis u. zum Teil mit Serpentin vergesellschaftet. Die 5—10 cm mächtigen Gänge bei Chiaves bestehen außen aus Braunit, innen aus mehr oder weniger reichlichem Rhodonit mit D. 3,59 und 43,18 SiO<sub>2</sub>, 53,25 MnO, 0,67 FeO, 1,33 CaO, 1,02 MgO, entsprechend der Formel MnSiO<sub>3</sub>. Oft ist er infolge einer schwarzen Verwitterungsrinde unkenntlich. Bei Caselle und Croce di Chiaves schiebt sich zwischen den Rhodonit und Braunit ein Gemenge von Zirkon, Quarz und Rhodonit. (Atti R. Accad. d. Sc. Torino 41. 365—71; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 359—60. 25/1. Ref. BAUER.)  
HAZARD.

W. Tarassenko, *Über einen Amphibol der Cumingtonitreihe aus der Timaschewaja-Balka südlich von Krijow-Rog*. Mit eisenschüssigen Quarziten eng verbundene Amphibolgesteine enthalten eine tief dunkle, stark pleochroitische (1) u. eine helle, fast unpleochroitische Hornblende (2). In ersterer kommen auf 2CaM<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> u. CaM<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, ungefähr R<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> u. 6MSiO<sub>3</sub> (M = Fe, Mn u. Mg, R<sub>2</sub> = Fe<sub>2</sub>), so daß sich das Mineral der Cumingtonitreihe nähert. Das MSiO<sub>3</sub> kann zum Teil auf beigemischter heller Hornblende beruhen, von der die Trennung nicht vollkommen gelang. — Im hellen Amphibol herrscht MSiO<sub>3</sub> vor, auf CaFe<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, kommen ungefähr 4Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 12MgSiO<sub>3</sub> und 38FeSiO<sub>3</sub>. Durch diese Zus. und den polysynthetischen Bau nähert sich das Mineral dem Grunerit von Collobrières u. Salem, sowie dem Cumingtonit vom Michigansee.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	H <sub>2</sub> O (bei 120°)	H <sub>2</sub> O (beim Glühen)	Summe
1.	44,45	8,19	7,05	27,62	2,60	2,15	6,46	0,13	1,00	99,65
2.	49,10	2,00	7,53	33,19	0,40	6,60	0,85	0,28	0,45	100,40.

(Bull. Com. géol. St. Pétersburg 22. 65—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 360. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

**E. Fedorow u. W. Kolatschewsky**, *Puschkinitkrystalle von der Werch-Isetzkaia Datscha*. Die genaue Unters. ergibt Übereinstimmung der Konstanten mit denen des Epidots, dagegen sind optische Unterschiede vorhanden, indem der Puschkinit einen größeren optischen Achsenwinkel u. anderen Pleochroismus (gelblichgrün, dunkelbraun, grün) hat als der Epidot, auch ist ersterer häufig verzwillingt. Nach KUPFFERS Analyse ist die Formel  $6\text{SiO}_2 \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$  oder, da  $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  vielleicht zum Teil Verunreinigung ist,  $9\text{SiO}_2 \cdot 4(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CaO}$ . Jedenfalls fehlt ein dem Epidot entsprechender Wassergehalt,  $D^{90}$ . 3,461.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Glühverl.	Summe
37,97	23,32	15,55	Sp.	22,06	0,31	0,29	0,11	0,27	99,84.

(Gornij-[Berg-]Journal 4. 203—45; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 368—69. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

**E. Fedorow**, *Polyargit und Polyargitisierung*. In einem Gneis vom Weißen Meer ist der Feldspat (Anorthit) durch violetten Polyargit ersetzt. Der feinste Polyargitstaub besteht aus minimalen, stärker als Glimmer doppelbrechenden Nadeln. Härte ca. 3, D. 2,78. Die Polyargitisierung beginnt von einem Punkte aus u. folgt namentlich den Spaltflächen. In der äußeren Zone ist Kaolin beigemischt; jedenfalls aber ist das Mineral reiner als das norwegische. KUPFFERS Analyse ergibt nach einem Abzug für Anorthit die unten stehenden Zahlen u. die Formel  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}, \text{Na}, \text{K})\text{O}$ . Vielleicht ist auch das Mn Verunreinigung.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
44,98	34,11	Sp.	0,34	1,82	6,06	3,63	4,98	95,92.

(Giornij-[Berg-]Journal 2. 237—44; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 370—71. 25/1. Ref. Doss.) HAZARD.

**J. F. Kemp**, *Sekundäre Anreicherung in Erzlagerstätten*. Kupfer ist in fast allen Verb. ein besonders l. Metall u. kann aus den Lsgg. durch organische und CO<sub>2</sub>-haltige Substanzen, sowie S wieder ausgefällt werden. Bei dieser sekundären Mineralbildung gewinnt das Nebengestein Bedeutung. In Eruptivgesteinen reichert sich sekundär namentlich Kupferglanz, Kupferindig u. Kieselkupfer, im Kalkstein meist blaue u. grüne Carbonate u. rote Oxyde an. Als Ausgangspunkt der sekundären Kupfererze wird fast allgemein der Kupferkies angesehen. Dies trifft auch zu für Lagerstätten vom Typus Sudbury, wo Kupfer- u. Magnetkies in einem basischen Eruptivgestein zerstreut sind. An anderen Stellen (Butte in Arizona) war Cu-haltiger Pyrit Ausgangspunkt der sekundären Anreicherung. Chalkopyrit ist gewöhnlich primärer Entstehung, wurde sekundär nur je einmal in einem Covellin u. einem Bornit beobachtet. Bornit ist meist sekundär, primär nur in Pegmatiten der Copper Mountains. Covellin und Kupferglanz sind stets sekundär. Enargit, Famatinit, Tetrahedrit u. Tennantit sind meist sekundär, manchmal aber auch primär (Clear Creek Co., Colorado). Melaconit bildet sich als Oxydationsprod. bei O-Überschuß, bei weniger O entsteht Cuprit, der sich oft im eisernen



Hute findet u. auch durch unvollständige Oxydation u. Reduktion von Sulfaten u. Carbonaten entsteht. Malachit u. Azurit sind die gewöhnlichen Oxydationsprodd. der Cu-Sulfide. Chrysokeol entsteht besonders in porösen Silicatgesteinen, wie in Tuffen. Gediegen Kupfer ist das letzte Reduktionsprod. aller Kupfermineralien. (Econ. Geol. 1. 11—25; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 419—21. 25/1. Ref. STÜTZER.)

HAZARD.

A. C. Lane, *Der porphyrische Habitus der Gesteine*. Es werden fünf Gruppen von Einsprenglingen nach der Entstehungsweise unterschieden. Vf. geht von der Annahme aus, daß das Erdinnere fest ist, die MM. besitzen dort infolge des hohen Druckes ihre dichteste Gestalt, sind also in krystallinischer Form verfestigt. Bei Nachlaß des Druckes verflüssigen sie sich ganz oder teilweise, bei wieder zunehmendem Druck, ebenso bei abnehmender Temperatur, werden sie unter der Einw. sich entwickelnder Mineralisatoren wieder fest u. können so mehrfach fl. und fest werden. Nun sind: 1. *Broto*krystalle korrodierte Überreste uralter Verfestigungen in der Tiefe, deren Prodd. durch Verflüssigung das spätere Magma lieferten, verwandt mit LACROIX' homoogenen Einschlüssen. (Quarze mancher Porphyre, Biotite u. Hornblenden mancher Basalte). 2. *Rhyo*krystalle bilden sich während der Eruption und sind daher gern fluidal angeordnet. (Einsprenglinge mit Zonarstruktur, Feldspate). 3. *Eo*krystalle stehen ihren Bildungsbedingungen nach den Verhältnissen des Magmas, unmittelbar nachdem es an den Verfestigungsort gelangt ist, nahe. Sie sind naturgemäß nach dem Zentrum hin größer, als am Bande, sind die ältesten Prodd. der jüngsten Bildungsperiode und gehören in ihrem Kern oft zur 2. Gruppe. 4. *Orci*krystalle sind solche, deren Bildungsbedingungen ungefähr in der Mitte zwischen den Temperaturen der injizierten M. und des Nebengesteines liegen, sie sind am Salband größer als in der Mitte, gegen Temperaturschwankungen aber sehr empfindlich, so daß neben großen auch ganz kleine Krystalle liegen. 5. *Meta*krystalle sind die durch Metamorphose in verfestigten Gesteinen entstehenden großen Neubildungen (Staurolith, Chloritoid, Granat etc.). (Bull. Geol. Soc. of America 14. 385—406; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 416—18. 25/1. Ref. MILCH.)

HAZARD.

A. Osann, *Über einige Alkaligesteine aus Spanien*. *Fortunit* scheint eine feldspatfreie Randfacies des Trachyts zu sein, die OSANNs Verit von Vera Garucha sehr ähnelt, in bräunlichgelbem Pechsteinglas Olivin, Glimmer (Phlogopit) und Diopsid führt u. nahe Beziehungen zu CROSS' Orendit-Wyomingitreihe aufweist. — Als Muttergestein des bergmännisch gewonnenen *Apatits* von Jumilla wurde ein gleichfalls den Orenditen u. Wyomingiten nahe stehendes Eruptivgestein erkannt u. — wie der *Fortunit* u. Trachyt — analysiert, das als erstes aus Spanien bekannt werdendes reichlichen Leucit, in Analcim umgewandelt, führt. (ROSENBUSCH-Festschrift 1906. 263—310; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 407—9. 25/1. Ref. JOHNSEN.)

HAZARD.

Jean Chautard u. Paul Lemoine, *Über die Entstehung gewisser Toneisenerze. Lateritische Zersetzung*. Vff. teilen eine Reihe von Analysen, namentlich lateritisch verwitternder Diabase aus Guinea mit, aus denen hervorgeht, wie bei dieser Verwitterung die Kieselsäure frei wird, dagegen Titan, Eisen u. Aluminium sich relativ anreichern, so daß schließlich echte Toneisensteine entstehen können, besonders wenn noch das W. seine auslaugende Tätigkeit entfalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 239—42. [3/2\*].)

HAZARD.

A. Lacroix, *Krystallisiertes Natriumfluorid als Bestandteil der Nephelinsyenite der Iles de Los*. In den bereits beschriebenen Nephelinsyeniten (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 984; 142. 681; C. 1906. I. 391. 1373), u. zwar in einer sehr feinkörnigen Varietät, befinden sich lichtearminfarbene Flecken, die man zunächst für Eudialyt halten

könnte. In einer mittelkörnigen Modifikation treten sie größer, vom Aussehen des Schneeberger Erythrins, auf. Dieselben gehören einem neuen tetragonalen, nach drei Richtungen rechtwinklig spaltbaren Mineral an, welches das Licht schwächer als W. bricht. Es ist zerbrechlich, weicher als Calcit, hat D. 2,79, löst sich in W., besonders in der Wärme, bildet beim Auskrystallisieren vom Urmineral etwas abweichende Würfel u. Oktaeder u. besteht wesentlich aus Fluornatrium, das sich bis jetzt noch nicht frei in der Natur gefunden hat. Vf. schlägt den Namen *Villiaumit* vor u. neigt dazu, für dieses in W. l. Mineral in dem eruptiven Gestein primäre Entstehung anzunehmen; wäre es sekundär, so müßte es sich an Stelle einer unbekanntem vollständig verschwundenen Substanz gesetzt haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 213—16. [3/2.\*]) HAZARD.

**W. Wahl**, *Über einen Magnesiumdiopsid führenden Diabas von Källsholm, Skärgård von Föglö, Ålandsinseln*. Das Gestein besteht aus 20,8 Albit, 26,6 Anorthit, 6,2 Orthoklas, 32,8 Diopsid, 4,5 Magnetit, 2,6 Ilmenit, 0,1 Pyrit, 0,3 Apatit, 6,1 Quarz. Der Magnesiumdiopsid gleicht dem sog. Salit des Hunnediabases und hat folgende Zus.:

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	NiO	MnO	MgO
52,03	1,59	15,28	3,59	8,73	0,01	0,30	5,37
CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe
7,59	0,05	2,46	1,12	0,19	0,14	1,34	99,79.

(ROSENBUSCH-Festschrift 1906. 399—412; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 409—10. 25/1. Ref. JOHNSEN.) HAZARD.

**M. Rakusin**, *Über die optische Untersuchung der Naphthasorten von Bibi-Eibat*. Der Vf. hat zunächst 8 Naphthasorten von Bibi-Eibat untersucht u. gefunden, daß sie an kohleartigen Substanzen etwa 2 mal reicher sind, als die von Balachany u. sich den natürlichen Gondronen nähern; sie gehören derselben geologischen Formation an. Die eine Naphtha, welche der größten Tiefe angehört (308 Sasch. 5 Fuß) und eine D. 0,8700 hat, wurde der fraktionierten Dest. unterworfen; die Fraktionen sind mehr oder weniger rechtsdrehend und zeigen dieselbe Rk. mit Trichloressigsäure, wie früher vom Vf. untersuchte Naphthasorten. Im allgemeinen läßt sich von den Destillationsbedingungen sagen, daß sie umso richtiger gewählt sind, je größer die Drehungswinkel der Destillate sind, und je weniger „kohlige“ Substanzen der Rückstand enthält. Die Menge derselben hält Vf. für ein Maß zur Beurteilung des Alters der Naphtha, und hiernach ergibt sich folgende Skala für russische Fundorte:

Fundort	D. bei 15°	Koeffizient der optischen Undurchlässigkeit	Anmerkungen
1. Ssurachany . . .	0,7813	100 %	Optisch leere Naphtha
2. Anapa . . . . .	0,8171	2 1/2 „	
3. Balachany . . . . .	0,8760	1/2 „	
4. Bokerei . . . . .	0,8732	1/4 „	
5. Bibi-Eibat . . . . .	0,8657	1/4 „	
6. Heilige Insel . . . . .	0,9438	1/8 „	
7. Grosny . . . . .	0,8707	1/24 „	

Als direkt vergleichbar sind nur Naphthasorten eines Rayons anzusehen. Außerdem muß man bei der Beurteilung des Alters in Betracht ziehen, ob die Naphtha



sich auf primärer Lagerstätte befindet, ob eine Mischung mit Naphthaarten benachbarter Lager eingetreten ist etc.

Weiterhin sucht der Vf. alle Faktoren, welche bei der Beurteilung des Alters einer Naphtha in Betracht zu ziehen sind, in eine Gleichung zu bringen, und derart zu Schlüssen über das Alter eines Erdöls zu kommen. — Etwas später bot sich dem Vf. die Gelegenheit, noch weitere 47 Naphthasorten von Bibi-Eibat und ihre Destillationsfraktionen in bezug auf ihre DD., optischen Eigenschaften und a. m. in ausführlicher Weise zu untersuchen. Das Material ist in mehreren Tabellen übersichtlich zusammengestellt worden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 802—14. und 1343—58. 29/1. Moskau. Chem.-bakteriol. Inst. von Dr. WERMEL.)

LUTZ.

J. Thoulet, *Abnahme des Salzgehaltes des durch Sand filtrierten Meerwassers*. Beim Hindurchfiltrieren durch eine 40 cm hohe Quarzsandschicht nahm der Salzgehalt des Meerwassers nur in den ersten Anteilen des Filtrats um ein geringes ab, u. zwar ist diese Erscheinung auf molekulare Anziehung des gel. Salzes durch den chemisch indifferenten, festen Körper zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 94—95. [13/1.\*.]

DÜSTERBEHN.

C. Klein, *Studien über Meteoreisen, vorgenommen auf Grund des Materials der Sammlung der Universität Berlin*. Ein erweiterter Katalog der Berliner Sammlung. Die Meteorite werden als Prodd. eines primären Schmelzflusses, die Meteoreisen als in weichem Zustande entmischte, feste Lagg. aufgefaßt, die also ihre Struktur sozusagen durch Umstehen erlangt haben. BÖHM fand im *Rodameteoriten*:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	FeS	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Summe
51,20	2,69	14,47	25,03	1,93	0,57	1,32	3,65	0,47	101,33.

(Abb. d. K. pr. Akad. d. Wiss. 1906; N. Jahr. f. Mineral. 1907. II. 385—86. 25/1. Ref. LINCK.)

HAZARD.

Edwin E. Howell, *Der Ainsworth Meteorit*. Der offenbar vor Kurzem gefallene, im vorigen Winter gefundene Siderit hat D. 7,85 und wog 10,65 kg. TASSIN beschreibt das ganze Eisen als großes, abgeflachtes Oktaeder, das sehr kleine Oktaedrite enthält. Schriftzeichenartige Troilitpartien führen Kohlenstoff, Körner von Nickel- und Phosphoreisen und sind von Schreibersit umrandet, welcher letzterer auch sonst reichlich vorhanden ist (Rhabdit). Chemische Zus. 92,22 Fe, 6,49 Ni, 0,42 Co, 0,01 Cu, 0,28 P, 0,07 S, 0,01 Cr, 0,049 Si, 0,09 C. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 105—7. Februar.)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

Ernst Bornemann, *Elektrische Störungen bei Analysenwagen* (vgl. S. 885). Auf Grund weiterer Beobachtungen u. Verss. empfiehlt Vf. vorzugsweise folgende Regeln bei Ausführung schneller Wägungen, bezw. bei der Behandlung der Wage zu beobachten: 1. Bei allen analytischen Wagen, sobald man eine nicht mechanische Störung wahrnimmt, bezw. nach dem Reinigen der Wage, sind besonders die betreffende innere Bodenfläche der Wage u., falls erforderlich, auch die innere u. äußere Seite der Vorderscheibe des Gehäuses mit der Hand zu berühren, bezw. sind bei Wagen mit nicht leitenden Wagschalen diese auch noch mit den bereit liegenden gleichschweren Cu-Bleichen zu belegen. — 2. Handelt es sich um Abwägen trockener Gefäße aus Glas, Porzellan u. dgl. auf Wagen mit nichtleitenden Schalen, so sind im

besonderen die unteren Wandungen des betreffenden Gefäßes zuvor mit der Hand zu berühren, bezw. wenn zugänglich, von einer Flamme bestreichen zu lassen oder es sind die Wagschalen mit den Metallblechen zu belegen, was unbedingt erforderlich ist, wenn elektrisch gewordene Substanzen auf Cu-Blech oder dergleichen abzuwägen sind, deren Elektrizität sich nicht genügend schnell beseitigen läßt. — Man muß sich hüten, Glas auch auf Glas hin und her zuschieben, um nicht auf Influenz beruhende elektrische Störungen der Wage zu verursachen. (Chem.-Ztg. 32. 220—21. 29/2. Berlin.)

VOLLAND.

Th. Milobendski, *Über die Titerstellung des Natriumthiosulfats*. Der Vf. vergleicht die Methoden von ZULKOWSKY u. VOLHARD mit der Jodmethode zur Titerstellung von Natriumthiosulfat und findet geringe, jedoch über die möglichen Fehlergrenzen hinausgehende Unterschiede. Für die gewöhnliche Praxis sind alle drei Methoden gleich gut und verwendbar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1404—11. 29/1. Warschau. Lab. d. Poly.)

LUTZ.

James Moir, *Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen*. Die früher (Proceedings Chem. Soc. 22. 261; C. 1907. I. 299) beschriebene Methode ist durch Anwendung des Rhodanverfahrens verbessert worden. Man löst den Inhalt des Schmelztiegels auf und reduziert das Manganat mit einem Krystall Disulfid. Hierauf fügt man eine gemessene Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. hinzu, säuert mit  $\text{HNO}_3$  an, erhitzt auf  $70^\circ$ , filtriert durch ein gehärtetes Filter in einem Buchnertrichter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit h. verd.  $\text{HNO}_3$ . Das Filtrat wird auf  $40^\circ$  abgekühlt und mit Rhodanlsg. in Ggw. von Eisenalaun titriert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 233. 4/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

FRANZ.

Frank E. Weston und C. W. Jeffreys, *Über den Nachweis von Natriumsulfid in Gegenwart von Natriumsulfat und Natriumthiosulfat*. Die Methode der Vff.,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  neben dem Sulfat und Thiosulfat von Natrium oder anderen Alkalimetallen nachzuweisen, beruht auf der Unlöslichkeit von Bleisulfat, -sulfid und -thiosulfat in W. u. auf der Löslichkeit von Bleisulfat und -thiosulfat, sowie auf der Unlöslichkeit von Bleisulfid, in einer Natriumthiosulfatlsg. — Man fügt zu 5 ccm einer Lsg., die 0,05—0,1 g der gemischten Salze enthält, eine Lösung von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , bis kein Nd. (enthaltend  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbSO}_3$ ) mehr entsteht, läßt diesen Nd. absitzen, dekantiert, fügt 5 ccm W. zu, schüttelt, dekantiert wieder, fügt dann 5—6 ccm einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu (enthaltend 1 Molekulargrammgleichgewicht von kristallisiertem Salz im l), schüttelt gut, filtriert, wäscht den  $\text{PbSO}_3$ -Nd. auf dem Filter, bis er frei von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ist, gibt 3—4 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum  $\text{PbSO}_3$ , sammelt das Filtrat u. weist  $\text{SO}_2$  auf dem Trichter durch den Geruch u. schweflige S. im Filtrat durch Entfärbung von  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. nach. (Chem. News 97. 85. 21/2. [8/2.] London W. The Polytechnic, Regent Str.)

BLOCH.

H. Bollenbach, *Über die maßanalytische Verwendung des Natriumhydrodisulfits*. I. Die Titration von Cuprillsg. nach BERNTHSEN (Einfließen von Natriumhydrodisulfidlsg. in die ammoniakal. Cuprillsg. unter Luftabschluß, bis die blaue Farbe verschwunden ist und alle Cupri- in Cuproionen übergegangen sind, Indicator Indigo-lsg.) übertrifft die sonst üblichen maßanalytischen Cu-Bestst. nach PARKES (Cyanalkaliummethode), VOLHARD (Fällung als Kupferrhodanür), und die Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nach Zusatz von KJ. Nach seiner Brauchbarkeit in der Analyse dürfte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  als Reduktionsmittel dieselbe Rolle spielen, wie  $\text{KMnO}_4$  als Oxydationsmittel. Der Vf. beschreibt hier die *maßanalytische Best. des Eisens durch Natrium-*



*hydrosulfit*. Ferrisalze werden (vgl. auch BRUNCK, C. 1903. I. 1292; 1905. I. 10) durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in der Kälte augenblicklich unter  $\text{SO}_2$ -Entw. reduziert nach:



Zur Titration sind nötig eine Ferrisalzlg. von bekanntem Gehalt (MOHR'sches Salz oder Eisenammoniakalaun), eine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg., die gegen erstere eingestellt wird, eine etwa 10%ig. Rhodankaliumlg. u. eine Indigolsg., letztere von derartiger Verdünnung, daß 1 ccm davon ungefähr 0,1 ccm der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. äquivalent sind, so daß 1—2 Tropfen, der Ferrislg. zugesetzt, nur einen minimalen, zu vernachlässigenden Mehrverbrauch an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  verursachen. Zur Herst. der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. bringt man einige g von käuflichem, krystallisiertem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (das nicht vollständig rein ist) in eine etwa 500 ccm fassende Stöpselflasche, übergießt mit einigen ccm konz. Sodalslg., füllt mit O-freiem W. auf, schüttelt um, läßt die Verunreinigungen sich zu Boden setzen, gießt die Lsg. ab, bewahrt sie in einer Klärflasche nach KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3819; C. 1907. II. 1710) unter Luftabschluß auf, unter  $\text{CO}_2$ - oder H-Druck oder unter Leuchtgas (alle Gase durch konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. von O befreit), wobei sie sich ziemlich lange hält, u. stellt sie kurz vor dem Gebrauch nach Umschütteln ein. Dies geschieht, indem man 20 ccm der Eisenlg. mit einigen ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuert, einige Tropfen Rhodankaliumlg. zugibt, aus der Bürette nach Ablauf der geringen, mit der Luft in Berührung gekommenen Menge so viel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  unter Umrühren zulaufen läßt (Eintauchen der Bürettenspitze 1 mm tief in die Eisenlg.), bis die rote Farbe fast verschwunden ist, dann 1—2 Tropfen Indigolsg. zulaufen läßt und vorsichtig weiter titriert bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Zur Ausführung der Titration säuert man die Ferrislg., welche höchstens eine Temperatur von  $30^\circ$  haben darf, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Enthält sie HCl und ist sie durch undissoziiertes  $\text{FeCl}_3$  gelb gefärbt, so gibt man so viel verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, bis die Farbe verschwunden ist (Becherglas auf weißer Unterlage); dann setzt man einige Tropfen Rhodankaliumlg. zu u. verfährt vom Zulauf der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. an wie bei der Einstellung. Die entfärbte Lsg. wird bald wieder blau wegen der Oxydation des Indigweiß durch den O der Luft; dieser Vorgang verläuft jedoch nicht so rasch, um nachteilig zu wirken. Ggw. von organischen Substanzen, wie Essigsäure, Weinsäure, Glycerin, von Metallen der Schwefelammoniumgruppe (wenn ihre Lsgg. nicht zu stark gefärbt sind) wirken nicht störend. Bei Anwesenheit von HF versagt die Methode; Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, die durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  gefällt werden, müssen erst durch  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt und das Ferrosalz dann durch  $\text{KMnO}_4$  wieder oxydiert werden. (Chem.-Ztg. 32. 146—48. 12/2. Lab. der keramischen Fachschule Bunzlau.)

BLOCH.

Francis C. Frary, *Über schnelle Elektroanalyse ohne rotierende Elektroden.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1592—96. — C. 1907. II. 1990.)

BLOCH.

Francis C. Frary, *Die schnelle elektroanalytische Bestimmung von Zink.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1596—1603. — C. 1908. I. 485.)

BLOCH.

J. Loevy, *Trockene Blei- und Silberbestimmung in Erzen.* Eine Reihe von Verss. hat die große Überlegenheit der belgischen Probe (Schmelzen im eisernen Tiegel) gegenüber der englischen, bezw. deutschen (Schmelzen im hessischen oder Schamottetiegel unter Zusatz von metallischem Fe) ergeben. Bei geschwefelten Bleierzen mit 60—65% Pb-Gehalt betrug das Ausbringen durch die belgische Probe 98—100%, durch die englische nur 92—95% des wahren, durch die nasse Analyse ermittelten Bleigehaltes. Der durch direkte Kupellation des von der belgischen



Probe resultierenden Bleikönigs ermittelte Ag-Gehalt der Erze stimmt meist genau mit der durch die Ansiedeprobe ausgeführten Ag-Best. überein, während direkte Kupellation des Bleikönigs von der englischen Probe durchweg viel zu niedrige Ag-Gehalte ergab. Mit der belgischen Bleiprobe läßt sich also die Ag-Best. durch direkte Kupellation des Bleikönigs gut vereinigen. — Bei sehr zinkreichen Erzen gibt auch die belgische Probe zu niedrige Resultate. (Chem.-Ztg. 32. 220. 29/2.)

VOLLAND.

**Herbert W. Rowell**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut*. Nach einer kritischen Besprechung der gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden kleiner Mengen von Bi in verschiedenen Legierungen beschreibt Vf. die Jodidmethode (vergl. auch PLANÈS, Journ. Pharm. et Chim. [6] 18. 385; C. 1904. I. 121), bei der das Bi nicht als ein reines Salz isoliert zu werden braucht, u. so die Hauptursachen der Fehler der anderen Methoden ausgeschlossen sind. Man verfährt wie folgt: Das Erz oder die Legierung (ca. 10 g) wird gelöst und von dem größten Teil des Cu, Sn, Sb, Ag, Pb, Au in der üblichen Weise befreit. In bezug auf Einzelheiten darüber sei auf die Originalarbeit verwiesen. Mittels HCl wird das Bi nun als Oxychlorid ausgefällt, es enthält eventuell Spuren obengenannter Metalle u. auch As, Te, Fe. Den Nd. mit dem Filter verrührt man dann mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) und 30 ccm W., kocht, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit  $H_2SO_4$  (1:20) aus. Die so erhaltene Lsg. wird in eine von 2 gleichgroßen NESSLERSchen Röhren gebracht, in die 2. Röhre gibt man 5 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) mit etwas W., in beide noch je 5 ccm 20%ig. KJ-Lsg. und 10 Tropfen schwefeliger Säure (1 Teil gesättigte Lsg. auf 2 Teile W.). Der Inhalt der 2. Röhre wird sodann mit so viel einer bekannten Bi-Lsg. (0,1 g Bi, 10 ccm konz.  $HNO_3$  in 1000 ccm) versetzt, daß die Färbungen der Fl. (je 120 ccm) beider Röhren gleich sind. Diese colorimetrische Methode läßt noch eine Best. von 1 Tl. Bi in  $12\frac{1}{2}$  Millionen Teilen Lsg. zu. Ihre Fehlergrenze liegt innerhalb 5% des vorhandenen Bi.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch ein *Colorimeter*. Die beiden Vergleichsröhren befinden sich in einem innen schwarzen Gehäuse, und nur von unten her kann durch eine seitliche Öffnung Licht eintreten, durch einen Spiegel wird das Licht reflektiert und gelangt durch die Röhren hindurch zum Auge. Die beiden Röhren sind durch ein Blech voneinander getrennt. Auf das Gehäuse wird noch ein Aufsatz dicht aufgesetzt, der ein bequemes Vergleichen der Röhren mit einem oder beiden Augen ermöglicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 102—4. 15/2. [6/1.] London.)

HEIDUSCHKA.

**E. P. Page und W. J. Rees**, *Die Beurteilung von feuerfestem Ton*. Folgende Punkte sind bei einer vollständigen Prüfung eines Tones zu beachten: Chemische, mineralogische, mechanische Prüfung, D. und Porosität, Feuerbeständigkeit und das Verhalten im Feuer. — Die chemische Analyse gibt Aufschluß über die Beimengungen. Vf. bespricht die Methoden, aus den Resultaten der chemischen Analyse Schlüsse auf die Feuerbeständigkeit eines Tones zu ziehen. Insbesondere führt er das Verf. von LUDWIG näher aus, der das Gesetz der verd. Lsgg. anwendet. Aus dem Resultat der Gesamtanalyse berechnet er die Molekularformel ( $Al_2O_3$  als Einheit). Die  $SiO_2$  wird sodann als Abszisse und die Summe der Beimengungen (RO) als Ordinate in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Schmelzpunktszonen werden erhalten, indem man die Molekularformeln für die Segerkegel 28—39 berechnet und sie in das System in der angegebenen Weise einträgt. Doch ist auf die chemische Analyse kein allzu großer Wert zu legen, sie kann leicht irreführen, weil es sehr wichtig ist, in welchem Zustand die  $SiO_2$  sich befindet, fein amorphe  $SiO_2$  erniedrigt den F., findet sie sich in grobkörniger Form vor, so wird der Ton



feuerfester. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 99—102. 15/2. 1908. [28/11. 1907.] Birmingham.)  
HEIDUSCHKA.

Franz Zetzsohe, *Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge*. Bezugnehmend auf die Arbeit von SIEGFELD (cf. S. 874) empfiehlt Vf. zur Darst. einer alkoh. KOH das PETERSsche Verf.: Man stellt zunächst eine größere Menge von möglichst konz. wss. Lauge her — ca. 700 g Kal. caust. alkohole dep. auf 1 l W. — und läßt in einem geschlossenen, hochzylindrischen Gefäße so lange absetzen, bis eine völlig wasserklare Lsg. über den aus Carbonat u. anderen Verunreinigungen bestehenden Bodensatz steht. Von dieser klaren Lsg. wird nun die erforderliche Menge abgehoben und durch Verdünnen mit reinem, ca. 95% ig. A. auf die Stärke der  $\frac{1}{2}$ -n. oder n. Lauge gebracht. Die so hergestellte Lauge wird in einer Glasflasche aufbewahrt, deren Hals durch ein übergestülptes Becherglas verschlossen wird, das seinerseits mit dem Rande in einem auf der Flasche angebrachten Fettringe steht. (Chem.-Ztg. 32. 222—23. 29/2. Dresden. Techn. Prüfungsstelle d. K. Zoll- u. Steuerdirekt.)  
VOLLAND.

L. Golodetz, *Neue Reaktionen für Cholesterin und Oxycholesterin*. 1. 1—2 Tropfen eines Gemisches von 5 Teilen konz.  $H_2SO_4$  und 3 Teilen Formaldehydlsg. (30% ig.) färben festes Cholesterin schwarzbraun, diese Rk. läßt sich besonders für mikrochemische Zwecke verwenden. 2. Einige Tropfen verflüssigter Trichloressigsäure mit 1 Tropfen 30% ig. Formaldehydlsg. versetzt, färben sich bei Ggw. von Cholesterin tief blau. Es ist dies eine Modifikation der TSCHUGAJEWSchen Rk. (vergl. RAKUSIN, Chem.-Ztg. 30. 1041; C. 1906. II. 1651). — Bringt man Oxycholesterin mit einigen Tropfen verflüssigter Trichloressigsäure zusammen, so wird die Lsg. sofort grün und zeigt im Spektrum ein dunkles Band im Rot. (Chem.-Ztg. 32. 160. 15/2. Hamburg. Prof. UNNAS Dermatologikum.)  
HEIDUSCHKA.

S. P. L. Sörensen und H. Jessen-Hansen, *Über die Ausführung der Formoltitrierung in stark farbigen Flüssigkeiten*. Bei der Formoltitrierung (S. 143) in stark farbigen Fl., wie solche namentlich bei der Säurespaltung der Proteine entstehen, kann eine Entfärbung leicht und einfach durch Fällung in salzsaurer Lsg. mit einigermaßen reichlichen Mengen Silbernitrat erzielt werden. Tiefschwarzbraune, selbst schwarze, undurchsichtige Lsgg. nehmen bei dieser Behandlung eine rein gelbe bis bräunlichgelbe Farbe an. Die mit dem Silberchlorid niedergeschlagene N-Menge beträgt nicht 2% des Gesamtstickstoffs. Die Ausführung geschieht so, daß 25 ccm der Fl. von ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Säuregehalt mit ca. 4 ccm ca. 2-n.  $BaCl_2$ -Lsg. (244 g reines  $BaCl_2$ , 2 l W. in 1 l Lsg.) versetzt und darauf nach und nach unter gutem Schütteln ca. 20 ccm ca.  $\frac{1}{2}$ -n.  $AgNO_3$ -Lsg. (56,7 g reines  $AgNO_3$  in 1 l Lsg.) zugetropfelt werden. Nach Absetzen des Schaumes wird  $CO_2$ -freies W. bis zur Marke zugesetzt, filtriert und mit einer passenden Menge (15—30 ccm) des völlig klaren Filtrats wird die *Formaldehydtitrierung* ausgeführt. — Ein Teil von langdauernder kombinierter *Pankreatin- und Erepsinverdauung* ausgesetztem Casein wurde vor, der andere nach Säurespaltung entfärbt und titriert. Die Titration ergab, daß die nicht durch S. hydrolysierte Verdauungsf. noch ca. 13% des Gesamt-N peptidartig gebunden enthält. (Biochem. Ztschr. 7. 407—20. 14/1. 1908. [21/11. 1907.] Kopenhagen. Karlsberg-Lab.)  
RONA.

Isidore Bay, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Benzolen*. Die Rk. von LIEBERMANN u. SEYEWETZ, Fällung des  $CS_2$  durch Phenylhydrazin, läßt sich zur quantitativen Best. des  $CS_2$  in den Benzolen des Steinkohlenteers verwenden. Die Fällung ist nach 2—3 Stunden beendet. Man sammelt den Nd. von *Phenyl-*

*hydrazinphenylsulfocarbazonat*,  $\text{CS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ , auf einem tarierten Doppelfilter, wäscht ihn mit reinem Bzl. aus und trocknet ihn im Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 132. [20/1.\*]) DÜSTERBEHN.

J. Herzog, *Über die Beschaffenheit und Prüfung eines Cresolum crudum für das D. A.-B.* Auf RASCHIGS Ausführungen (S. 973) erwidert Vf. folgendes: H. EMDE stellt die baldige Veröffentlichung einer Arbeit über denselben Gegenstand in Aussicht, Vf. hält sich schon heute zu der Annahme berechtigt, daß auch EMDE die RASCHIGSche Methode nicht als vollkommen einwandfrei ansieht. Des weiteren weist Vf. darauf hin, daß auch FISCHER u. KOSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 19. 596; C. 1903. I. 983) bei der Nitrierung von Rohkresolen, die zwischen 188 und 202° überdestillierten, ähnliche Resultate wie er erhielten. In bezug auf den Vorschlag, die RASCHIGSche Methode in das Arzneibuch aufzunehmen, bemerkt Vf., daß das Verf. sich nicht dazu eignet, weil infolge Auftretens großer Mengen Stickoxyden ein Abzug nötig ist, der nicht in jeder Apotheke vorhanden ist. (Pharmaz. Ztg. 53. 141. 15/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Francis G. Benedict und Charlotte R. Manning, *Über Wasserbestimmungen in Eiweißkörpern.* In tierischen und pflanzlichen Eiweißkörpern empfiehlt Vf., die Wasserbest. bei hohem Vakuum vorzunehmen, unter Benutzung von Wägeggläschen mit Glasdeckel. (Amer. Journ. Physiol. 18. 213—221. 1/4. 1907. WESLEYAN Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Ivar Bang, *Über die Bestimmung des Blutzuckers.* Bei der Vorbereitung des Blutes zwecks Best. seines Zuckergehalts verfährt Vf. wie folgt. Ein Zentrifugierröhrchen von ca. 200 ccm Inhalt wird mit 100 ccm A. beschickt u. gewogen. Nach dem Zusatz von ca. 30—50 ccm Blut direkt aus der Ader wird wieder gewogen. Man zerteilt die Blutkoagule gut mit einem Glasstabe, spült diesen mit ca. 50 ccm A. ab u. zentrifugiert 1 Stunde. Die Fl. wird von dem an dem Röhrchen haftenden Rückstand abgegossen, das Residuum wieder mit 100 ccm A. zerrührt u.  $\frac{3}{4}$  Stde. zentrifugiert, wieder abgegossen und der Rückstand wieder mit 50 ccm A.  $\frac{1}{2}$  Stde. zentrifugiert. Die vereinigten Fl. werden auf dem Wasserbade bis ca. 10 ccm konz., in einem Meßzylinder auf 30—50 ccm ergänzt. Dann setzt man 2—3 g Kaolin (vergl. RONA und MICHAELIS, Biochem. Ztschr. 5. 365) am besten portionsweise hinzu, schüttelt durch u. filtriert. In dem klaren Filtrat läßt sich der Zucker bequem nach des Vfs. Methode bestimmen. Es läßt sich damit der Gehalt des Zuckers schon in 10 ccm Blut exakt feststellen. (Biochem. Ztschr. 7. 327—28. 14/1. 1908. [4/11. 1907.] Lund. Physiol.-chem. Lab.) RONA.

F. Utz, *Untersuchung des Harnes.* Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete im Jahre 1907. (Pharm. Post 41. 105—6. 31/1. 117—19. 4/2. 125—27. 7/2. 145—46. 11/2. 153—55. 14/2. Chem. Abt. der hygien.-chem. Untersuchungsstation München.) BLOCH.

H. Citron, *Technische und diagnostische Beiträge zur Blutanalyse der Faeces.* Faeces werden mit Eg. extrahiert und das Extrakt mit  $\text{CCl}_4$  geschüttelt. Der Auszug wird verdampft und der Rückstand mit einer Lsg. von Benzidin in Eg. und  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Bei Ggw. von Blutfarbstoff entsteht eine Blaufärbung. Es ist zu empfehlen, für diese Rk. die Faeces von fleischloser Kost zu verwenden. Bei Ulcus und Carcinoma ventriculi, sowie Achylie ließ sich Blut in den Faeces nachweisen. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. Heft 5. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.



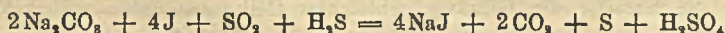
C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden 1806—1906*. Polemik gegen LINDE (S. 992). (Pharmaz. Ztg. 53. 190. 23/2. Bonn.) BLOCH.

Carl G. Schwalbe, *Bestimmung des Bleichgrades*. Da zu starkes Bleichen von Cellulose eine Zunahme des Reduktionsvermögens der letzteren zur Folge hat, so läßt sich der Bleichgrad von Cellulose ermitteln durch Best. des Reduktionsvermögens derselben gegenüber FEHLINGScher Lsg. — Man rührt ca. 3 g fein zerschnittener Cellulose mit 150 ccm sd. W. an, erhitzt je 50 ccm FEHLINGSche Cu-Lsg. und alkal. Seignettesalzlsg. zum Sieden, gibt das Gemisch zum Cellulosebrei, erhitzt unter Rühren zum Sieden und läßt noch  $\frac{1}{4}$  Stde. kochen. Alsdann saugt man ab, erwärmt den gut ausgewaschenen Rückstand mit verd. HNO<sub>3</sub>, saugt ab, wäscht mit sd. W. und bestimmt das im Filtrat befindliche Cu durch Elektroanalyse. — Die auf 100 g Trockencellulose sich ergebende Menge metallisches Cu wird zweckmäßig als die *Kupferzahl* der Cellulose bezeichnet. (Färber-Ztg. 19. 33—34. 1/2. Darmstadt.) HENLE.

### Technische Chemie.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalks*. Jahresbericht über die Fortschritte in der Industrie der Schwefelsäure, von Sulfat, Salzsäure, Salpetersäure u. Chlorkalk. (Chem.-Ztg. 32. 217—19. 29/2. 230—32. 4/3.) BLOCH.

J. C. Thomlinson, *Versuche mit den Abzugsgasen vom Claus-Chance Schwefelprozeß*. Die Verss. zeigen, daß bei diesem Prozeß die chemischen Rkk. fast vollständig im CLAUS-KILN vor sich gehen, in welchem H<sub>2</sub>S und Luft über Eisenoxyd geleitet werden, und nicht während des Durchgangs der Gase durch die Kondensationsanlage zum Kamin. Eine Flasche ist gefüllt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., die aufgefüllt auf 250 ccm u. mit Stärkekleister gefärbt sind; durch sie werden mittels eines Aspirators die abziehenden Gase angesaugt. Sobald das Gas eintritt, wird geschüttelt, bis die Jodlsg. entfärbt ist; dann wird das Volumen der Gase durch die abgeflossene Wassermenge festgestellt. Auf diese Weise erhält man den Gesamtgehalt an abziehendem S, welcher als H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> zugegen ist. Titriert man dann gegen  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, so erhält man den durch die Jodlsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgewandelten Gehalt der Gase an SO<sub>2</sub>; die Differenz zwischen beiden stellt noch



den S-Gehalt als H<sub>2</sub>S dar. Eine Probe ergab 7,0 grains SO<sub>2</sub> und 5,5 grains H<sub>2</sub>S per Kubikfuß der Gase. (Chem. News 97. 85—86. 21/2.) BLOCH.

Ross Alken Gortner, *Einige Wirkungen des Sonnenlichtes auf farbloses Glas*. Nach Verss. des Vf. kann Glas, das eine verhältnismäßig große Menge Mangan enthält, unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in weniger als einem Monat eine violette Färbung annehmen, deren Tiefe dem Mangan Gehalt entspricht. Die meisten Glassorten, die nur eine Spur Mn enthalten, werden in weniger als einem Jahre durch das Sonnenlicht violett gefärbt, doch steigert sich die Färbung bei noch längerer Einwirkungsdauer. Die durch das Sonnenlicht hervorgerufene Violett-färbung ist ein Beweis dafür, daß das Glas Mn enthält, doch tritt die Violett-färbung nicht bei allen Mn enthaltenden Glassorten auf. So blieb z. B. ein ERLNMEYER-scher Kolben aus Jenaer Glas bei den Verss. des Vf. nach 11-monatlicher Einw. des direkten Sonnenlichtes ungefärbt. Ein eventueller Mn-Gehalt der Unterlage hat keinen Einfluß auf die Färbung des Glases. Wenn die Unterlage violett ge-

färbt ist, so ist dies günstiger für die Wrkg. der ultravioletten Strahlen, als wenn sie weiß oder gelb ist. Blau u. Rot verhalten sich gleich u. scheinen die Färbung nicht zu beeinflussen, während Braun u. Schwarz verzögernd zu wirken scheinen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 157—62. Febr. 1908. [1/8. 1907.] Lincoln, Nebraska.)  
ALEXANDER.

Franz Goldschmidt, *Die Technologie der Seife*. Vf. bespricht die praktische Seifensiederei u. die bisherigen Bemühungen, die Vorgänge bei der Herst. der Seife (einschließlich der „gefüllten“ oder „vermehrten“) wissenschaftlich aufzuklären. Gegenüber ROHLAND (Chem. Ind. **30**. 559; C. 1907. II. 1872) betont Vf., daß OH<sup>-</sup>-Ionen auf Seife eine peptisierende Wrkg. besitzen; die Koagulation durch überschüssige Alkalilauge wird durch das Kation (sowie infolge Zurückdrängung der Hydrolyse) veranlaßt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 193—98. Jan. und 227—29. Febr. Breslau.)  
GROSCHUFF.

Henri Rousset, *Der gegenwärtige Stand der Industrie der Konfitüren*. Es werden die in dieser Industrie gebräuchlichen Manipulationen und Maschinen beschrieben und eine Reihe von Rezepten zur *Darstellung von Marmeladen* mitgeteilt. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 23—30. 26/1.)  
HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Kolloidphänomene des Zellstoffs*. (Forts. von S. 719.) *2. Kolloides Kupfer im Celluloseschleim*. Vf. fand in filtriertem, getrocknetem Celluloseschleim (im Bronze-Holländer „totgemahlter“ Cellulosebrei aus Baumwollstoff [Cretonne]) mit Benzopurpurin Kupfer. Das aus dem gleichen Cellulosebrei hergestellte Papier enthielt kein Cu (vermutlich flossen die Cu-Teilchen beim Schöpfen mit dem Siebwasser ab). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 229. Febr. Darmstadt.)  
GROSCHUFF.

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche*. Vf. hat die *Cl-Aufnahme von Sulfitzellstoff* sowohl in saurer wie alkal. Fl. bei normaler Hypochloritmenge (Ca- und Na-Hypochlorit), wie bei starkem Überschuß an Bleichmitteln ermittelt und festgestellt, daß eine irgendwie erhebliche Chlorierung von Cellulose durch Hypochlorite unter den im Original näher angegebenen Bedingungen ausgeschlossen ist, auch bei Anwendung von viel überschüssigem Bleichmittel; es sei denn, daß die Prodd. wasserlöslich sind und mit den Waschwässern abfließen. Entgegen der Ansicht von CROSS u. BEVAN, die in dem Vorhandensein organischer Chloride die Ursache der Gilbung gebleichter Cellulosen sehen, führt Vf. diese Gilbung auf B. von Oxycellulosen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1347; C. 1907. I. 1490) zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 302. 14/2. [13/1.] Darmstadt. Inst. für organ. Chem. d. Techn. Hochschule.)  
VOLLAND.

L. Pelet-Jolivet u. N. Andersen, *Über den Einfluß von Säuren und Basen auf die Fixierung saurer und basischer Farbstoffe durch die Wolle*. Es wurde die Fixierung von *Krystallponceau* u. von *Methylenblau* durch Wolle in saurer, alkal. und neutraler Lsg. studiert. Die Ausführung der Verss. geschah in der Weise, daß man die Wolle 5 Tage hindurch bei 17° in eine Farbstofflösung von bekanntem Gehalt brachte unter Zusatz geringer Mengen HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder NaOH, und alsdann den nicht fixierten Farbstoff colorimetrisch oder durch Titration ermittelte. Es zeigte sich, daß der saure Farbstoff *Krystallponceau* in saurem Bade in um so größerer Menge von der Wolle aufgenommen wird, je stärker die S. ist; in neutralem Bad ist die fixierte Menge gering, in alkal. Bad fast verschwindend. Der basische Farbstoff *Methylenblau* wird umgekehrt in saurer Lsg. in um so größerer Menge fixiert, je schwächer die S. ist; in neutralem Bad ist die Fixierung be-



deutender, in alkal. Bad am stärksten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1340—42. [23/12.\* 1907.]; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 225—27.) HENLE.

A. Binz u. Th. Marx, *Eine Verbesserung der Ferrosulfatküpe*. Vff. empfehlen die Verküpfung des Indigos nicht mit  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  u. Kalk, sondern mittels  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  u. Ätznatron auszuführen u. dabei letzteres mit einem Ca-Salz (Ca-Acetat) in der Färbeküpe umzusetzen. Man erzielt hierbei eine raschere, gleichmäßigere und ausgiebigere Verküpfung als bei der alten Arbeitsmethode. (Färber-Ztg. 19. 49. 15/2. Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.) VOLLAND.

N. Gaidukov, *Über die Anwendung des Ultramikroskopes nach Siedentopf und des Mikrospektralphotometers nach Engelmann in der Textil- und Farbstoffindustrie*. Der Inhalt der im Original ausführlich beschriebenen u. durch Tabellen u. Mikrophotogramme erläuterten Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen: 1. Mittels des Ultramikroskops nach SIEDENTOPF kann man die Qualitäten verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Qualitäten erklären. — 2. Mit Hilfe des Spektralphotometers nach ENGELMANN kann man die kleinsten Mengen der Farbstoffe und die einzelnen Fasern farbanalytisch (qualitativ und quantitativ) untersuchen, die farbanalytischen Eigenschaften der Farbstoffe u. der mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern vergleichen, die Spektren mehrerer nebeneinander liegender Fasern zu gleicher Zeit beobachten u. die Intensitäten der Färbung verschiedener Fasern desselben Stoffes miteinander vergleichen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 393 bis 400. 28/2. [20/1.]) VOLLAND.

W. H. Schramm, *Über die Frage der Feuergefährlichkeit von Kunstwollen*. Es wurden vergleichende Verss. über die Feuergefährlichkeit von mit wechselnden Mengen Elain getränkter Baumwolle, Wolle und Kunstwolle angestellt. Die Ausführung der Verss. geschah in der Weise, daß 50 g des zu prüfenden Materials in ein Körbchen aus verzinnem Eisendraht eingepackt wurden, und zwar so, daß das Material ein in die Mitte eingestecktes Thermometer innig umhüllte; alsdann wurde das Körbchen in einen Konditionierapp. gebracht, dessen Temperatur auf  $110^\circ$  eingestellt war, und von Zeit zu Zeit Temperaturablesungen vorgenommen, bis der Unterschied zwischen der Temperatur im Konditionierapp. und der Temperatur im Innern des Fasermaterials eine lang andauernde Gleichmäßigkeit aufwies. Es zeigte sich, daß die Feuergefährlichkeit der Kunstwolle nicht größer ist als die von roher, ungewaschener Schafwolle oder von roher Baumwolle. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 252—55. 7/2. Bielitz.) HENLE.

R. Robine und M. Lenglen, *Die Feuerabwehr und die Unbrennbarmachung von Holz und Stoffen*. Es werden die bekannten Verff. besprochen, welche angewandt werden, um Holz und Gewebe unverbrennlich zu machen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 30—37. 26/1.) HENLE.

Die Verhütung von Entzündungen und Explosionen beim Abfüllen von Äther und Schwefelkohlenstoff. (Vgl. M. M. RICHTER, Chem. Ind. 30. 300. 417; C. 1907. II. 954. 1666.) Die Kommission der Berufgenossenschaft der chemischen Industrie spricht ihre Ansicht dahin aus, daß Trichter und Rohre aus geerdetem Metall solchen aus Glas, Porzellan oder ähnlichen Nichtleitern der Elektrizität vorzuziehen sind, ausgenommen diejenigen Fälle, in denen mit einer sicheren Erdung nicht gerechnet werden kann. Die Metalltrichter werden zweckmäßig aus einem weichen Metall (Messing, Blei oder dgl.) hergestellt, da andernfalls, z. B. bei Trichtern von Eisen, bei Aufsetzen derselben auf den gewöhnlich etwas beschädigten, scharf-



kantigen Ballonhals zu befürchten ist, daß kleine Eisenteilchen durch den Aufstoß abgesplittert und zum Glühen gebracht werden, was mehrfach zu Zündungen Anlaß gegeben hat. (Chem. Ind. 31. 115—16. 15/2) БЛОК.

### Patente.

Kl. 121. Nr. 195578 vom 12/2. 1907. [2/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194864 vom 23/6. 1906; vgl. S. 909.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entfernen des Arsens aus Flüssigkeiten und Gasen*. Verss. mit dem Verf. des Hauptpat. haben ergeben, daß sich die reinen Benzolderivate durch die reinen *Derivate der aliphatischen KW.*-stoffe ersetzen lassen. Diese Derivate bieten bei der Entarsenierung ebenfalls den großen Vorteil, daß die vom Arsen befreiten Prodd. gänzlich farblos bleiben.

Zum *Entarsenieren von Schwefelsäure* eignet sich z. B. sehr gut der *Tetrachlorkohlenstoff*. Zur Regenerierung wird der Tetrachlorkohlenstoff nach seiner Sättigung mit Arsen mit etwa der doppelten Menge W. behandelt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird auf diese Weise vollkommen von den Arsenverbb. befreit. Die entarsenierte S. ist vollkommen farblos. Um Gase zu entarsenieren verwendet man vorteilhaft, wegen seines hohen Kp. das *Acetylentetrachlorid*. Läßt man die Gase in Türmen dem Lösungsmittel entgegenströmen, so erreicht man eine vollkommene Entarsenierung. Auch das Acetylentetrachlorid läßt sich durch einfaches Waschen mit W. vollständig vom Arsen befreien. Die genannten beiden Fl. bieten außerdem den großen Vorteil, daß sie nicht entzündbar sind, so daß also die Entarsenierung ohne jede Gefahr an jedem beliebigen Orte vorgenommen werden kann.

Kl. 121. Nr. 195810 vom 13/11. 1906. [2/3. 1908].

Oskar Bender, Neu-Babelsberg, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure*. Dieses neue Verf. besteht darin, daß *Schwefeldioxyd* in Mischung mit *Sauerstoff* der unmittelbaren Einw. einer *Knallgasflamme* unterworfen wird, wobei bis zu 90% der theoretischen Menge Schwefelsäure gebildet werden. Das Knallgas wirkt hierbei in doppelter Weise mit, indem es zunächst durch seine Verbrennung mit Sauerstoff die nötige Wärme und andererseits durch das bei seiner Verbrennung gebildete W. das Lösungsmittel für das erzeugte Schwefelsäureanhydrid liefert. Nimmt man für den Sauerstoff *Luft*, bezw. ein Gemenge von Sauerstoff und Luft, so tritt dabei die B. von *Stickstoffsauerstoffverbb.* ein, so daß neben der Schwefelsäure auch *Oxydationsprodd.* des Stickstoffs entstehen. Je nachdem man den Stickstoff oder den Schwefel vorherrschen läßt, erhält man vorzugsweise *Schwefelsäure* oder *Salpetersäure*. Bei der Herst. der Schwefelsäure auf diesem Wege übt die Ggw. von Stickstoff eine fördernde Wirkung aus. Das Knallgas wird zweckmäßig durch *Dissoziation* von Wasserdampf in der Hitze erzeugt, indem man durch eine mit gewöhnlichem Brennstoff besetzte Feuerungsanlage (Generator) Wasserdampf bis zur Zersetzung überhitzt. Es nimmt dabei auch der in dem Brennmaterial enthaltene Schwefel an der Rk. teil. Die Erzeugung des Schwefeldioxyds kann dabei in einfacher Weise durch Einführen von Schwefel oder Glühen schwefelhaltiger Stoffe in bekannter Weise erfolgen. Leitet man die gebildeten Schwefelsäuredämpfe und die zur Durchführung der Rk. benutzte Luft, bezw. den Sauerstoff in geeigneter Weise durch die Feuerungsanlage, so kann man diese auch zweckmäßig zur starken Vorwärmung des Gemisches benutzen und die Ausbeute dadurch steigern.



Kl. 12i. Nr. 195811 vom 17/5. 1907. [2/3. 1908].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumpersulfat durch Elektrolyse einer sauer reagierenden Ammoniumsulfatlösung*. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die elektrolytische Ammoniumpersulfatdarst. aus saurer Ammoniumsulfatlsg. ohne Diaphragma und auch ohne Chromat und auch bei erhöhter Temperatur (bis 25°) mit guter Ausbeute (bis zu 70% des Stromäquivalents) ausführbar ist, wenn man mit einer *kathodischen Stromstärke* von mindestens 20 Amp. pro Quadratdezimeter arbeitet. Man muß zur Erzielung dieses Resultats nur die Lsg. stets so stark sauer halten, daß auch in unmittelbarer Nähe der Kathode keine alkal. reagierende Schicht entstehen kann.

Kl. 12i. Nr. 195985 vom 17/2. 1906. [2/3. 1908].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Ozonisierung von Sauerstoff oder von sauerstoffhaltigen Gasgemengen*. Dieses Verf. zur Erzeugung von Ozon aus sauerstoffhaltigen Gasgemengen, z. B. Luft, besteht darin, daß Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gasmenge u. andererseits *glühende, nichtmetallische Körper* gegeneinander mit einer Geschwindigkeit von mehr als 1 m in der Sekunde bewegt werden.

Zu dem Zweck bläst man z. B. aus einer spaltartigen Öffnung Luft direkt auf einen dicht vor der Öffnung befestigten glühenden, nichtmetallischen Stift, z. B. auf einen *Nernststift*, u. zwar mit einem solchen Druck, daß die auf den Stift auftreffende Luft eine Mindestgeschwindigkeit von 1 m pro Sekunde hat. Oder man bewegt, anstatt die Luft auf den Stift zu blasen, den Stift in der Luft mit entsprechender Geschwindigkeit. Man setzt z. B. auf die Achse eines Elektromotors Arme auf, welche solche glühende Stifte tragen. Steht der Motor still, so erhält man am glühenden Stift kein Ozon, dagegen wird sofort solches erzeugt, wenn bei geeigneter Tourenzahl mit mehr als 1 m/Sek.-Geschwindigkeit die glühenden Stifte die Luft durchschneiden. Selbstverständlich sind auch die verschiedensten Kombinationen der beiden Hauptformen gelegentlich verwendbar.

Kl. 12i. Nr. 196111 vom 18/9. 1903. [4/3. 1908].

Richard Sauerbrey u. Adolf Wünsche, Staßfurt, *Verfahren zum Verflüssigen von Bromdampf*. Die verhältnismäßig großen u. zerbrechlichen Kühlvorrichtungen (Schlangenhöhre aus Steingut, Porzellan oder Glas), welche für die Verflüssigung der bei der Austreibung des Broms aus den Laugen (nachdem das Brom in denselben in Freiheit gesetzt ist) durch Sieden oder Einleiten von Wasserdampf entstehenden Dampf-Bromgemisches erforderlich sind, erschweren die Fabrikation im Großbetriebe. Zur Vermeidung dieses Übelstandes beseitigt man zunächst die größte Menge des Wasserdampfes durch Berieseln des Dampfgemisches mit Bromidrohlauge, wobei gleichzeitig das Chlor beseitigt wird, worauf das nur noch mit wenig Wasserdampf vermengte Brom durch direkte Berührung mit k. W., anstatt durch äußere Kühlung von Gefäßen oder Rohrschlangen, verflüssigt wird, und zwar geschieht das Niederschlagen des möglichst entwässerten Bromdampfes in einem dem Rieselturm angefügten kleineren Turme, welcher mit Füllkörpern angefüllt ist, die von k. W. in abgemessener Menge überrieselt werden. Am Boden des Kondensationstürmchens befindet sich ein Sammelbehälter, in welchem das spezifisch schwere Brom vom W. sich scheidet, u. aus welchem durch in verschiedener Höhe eingesetzte sogenannte Schwannenhalsröhren beide Fl. getrennt ablaufen. Das Abwasser, welches bis 4% Brom gelöst enthält, fließt in den großen Absorptionsturm zurück, in welchem vermöge der darin herrschenden höheren Temperatur sein Bromgehalt wieder Dampfform annimmt u. mit dem übrigen Brom



in den Kondensationsturm zurückgeführt wird. Somit ist der von dem W. gelöste Teil des Broms in einem engen Kreislauf begriffen und bildet keinen Verlust der Ausbeute.

Kl. 12i. Nr. 196112 vom 4/2. 1906. [4/3. 1908].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen*. Zwecks Kondensation sogenannter nitrosen Gase, wie sie beispielsweise bei der Behandlung von atmosphärischer Luft mit elektrischen Entladungen erhalten werden, zu Salpetersäure von handelsfähiger Konzentration, setzt man nach diesem neuen Verf. den Reaktionsgasen nach Verlassen der elektrischen Entladungen W. oder Wasserdampf in solcher Menge zu, daß sich bei einer Abkühlung bis auf 100° noch keine S. aus den Gasen ausscheiden kann, weil man damit die Möglichkeit gewinnt, bis zur Abkühlung der Gase bis auf etwa 100° metallene Kühleinrichtungen zu verwenden, welche sehr viel wirksamer u. billiger sind als Kühleinrichtungen aus Steinzeug. Als weiterer Vorteil kommt noch hinzu, daß man bei diesem Verf. auch keiner Reaktionsgase von hohem Stickoxydgehalt bedarf, infolgedessen diese dünneren Gase bei der *elektrischen Luftverbrennung* mit bedeutend besserer Wattausbeute hergeatelt werden können, als höherprozentige, daß aber auch die Gase bei ihrer Kondensation nur noch so wenig Stickstoffoxyde enthalten, daß die ausgeschiedene S. kein Stickstoffdioxid mehr löst, so daß die so gewonnene S. auch praktisch frei von gelösten Stickstoffoxyden ist.

Kl. 12k. Nr. 196015 vom 11/2. 1906. [6/3. 1908].

Julius Becker, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs und Cyanwasserstoffs bei der Destillation des Gaswassers*. Zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs u. Cyanwasserstoffs, welche in den Gasen enthalten sind, die bei der Dest. von Gaswasser im kontinuierlichen Betrieb aus dem Sättigungsgefäß (insbesondere aus dessen Vorwärmer) entweichen, werden diese Gase nun mit W. gewaschen u. die hierbei erhaltene Lsg. von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff dem Abwasser von der Dest., das überschüssigen Kalk enthält, zugeführt, wobei etwa nichtzerstörter Schwefelwasserstoff oder Cyanwasserstoff durch Zugabe von Kalk beseitigt wird. Die hierbei entstandenen Verbb., welche vollkommen geruchlos und in W. l. sind, können mit dem Abwasser weggeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 194038 vom 6/12. 1903. [3/1. 1908].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure*. Es wurde gefunden, daß sich Oxalsäure in schwefelsaurer Lsg., die vorteilhaft 30% Schwefelsäure enthält, fast quantitativ und bei sehr guter Stromausbeute unter Verwendung von Elektroden, die große kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Bleielektroden, u. eines Diaphragmas elektrolytisch zu *Glykolsäure* reduzieren läßt. Wesentlich ist die Verwendung der erwähnten Kathode, z. B. einer Bleikathode, u. von nicht zu verd. Schwefelsäure, da ein anderes Kathodenmaterial nur ungenügende Ausbeuten liefert und verdünntere Schwefelsäure ungeeignet ist, weil die Oxalsäure, die stark ionisiert ist, sonst zu sehr an der Leitung des Stromes teilnimmt und nach der Anode wandert, wo sie dann oxydiert wird. Die Reduktion wird bei Temperaturen ausgeführt, die höher als die Zimmertemperatur sind. Während nämlich bei niedriger Temperatur im wesentlichen sich *Glyoxylsäure* bildet, nimmt mit steigender Temperatur die Menge der gebildeten Glyoxylsäure ab, so daß bei etwa 40° in 13,5%ig. Schwefelsäurelsg. bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp. pro qdm sich nur eben noch Spuren von Glyoxylsäure nachweisen



lassen, während bei 50° ausschließlich Glykolsäure gebildet wird. Daß hierbei keine intermediäre B. von Glyoxylsäure, sondern direkte Reduktion von Oxalsäure zu Glykolsäure statt hat, folgt daraus, daß in keinem Stadium des Prozesses Glyoxylsäure, z. B. mit fuchsinschwefiger S., nachzuweisen ist. Zu bemerken ist noch, daß bei stärkerer Schwefelsäurekonzentration die Temperaturgrenze, oberhalb deren sich nur Glykolsäure bildet, niedriger liegt als bei verdünnter. Größere Stromdichte scheint in gleicher Weise zu wirken.

Kl. 12o. Nr. 194039 vom 1/7. 1906. [13/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure*. Durch Einw. von chloressigsäurem Natrium auf Natriumdisulfid in alkoholischer Lsg. erhielt BLANKSMA (C. 1901. I. 1365) die *Dithioglykolsäure*; es ist ihm aber nicht gelungen, aus den gleichen Ausgangsmaterialien in wss. Lsg. das gleiche Ergebnis zu erzielen; er stellte bei der Einw. von chloressigsäurem Natrium auf Natriumdisulfid in siedender wss. Lsg. eine reichliche Schwefelabscheidung fest. Diese Tatsache fand eine Erklärung in der weitgehenden Dissoziation des Natriumdisulfids in wss. Lsg. (KÜSTER u. HEBERLEIN, C. 1905. I. 497). Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß bei Ausschluß von Kochtemperatur die Einw. von *chloressigsäurem Natrium* auf *Natriumdisulfid* auch in wss. Lsg. ohne jede Schwefelabscheidung und Dissoziation des Natriumdisulfids unter glatter Entstehung der *Dithioglykolsäure* erfolgt. Die *Dithioglykolsäure* dient hauptsächlich zur Darst. der *Thioglykolsäure*, welche auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist. Sie kann aber auch als Ausgangsmaterial für die Darst. anderer schwefelhaltiger Substanzen dienen.

Kl. 12o. Nr. 194040 vom 1/7. 1905. [13/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren*. Versetzt man eine neutrale oder essigsäure Lsg. von Diazobenzolchlorid oder einem anderen l. Benzoldiazoniumsalz mit einer wss. Lsg. von *Thioglykolsäure*,  $\text{SH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , so scheidet sich ein in W. fast unl. kristallinischer Nd. aus, dem die Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  zukommt. Die Verb. löst sich in verd. Alkalien fast farblos, doch tritt hierbei schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentw. Zers. ein. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln (Ä., Bzl., Lg.) erhält man sie in fast farblosen Nadeln, die bei schnellem Erhitzen schwach verpuffen, bei langsamem Erhitzen für sich oder in Ggw. von W. oder indifferenten Lösungsmitteln Stickstoff entwickeln und in die *Phenylthioglykolsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , übergehen. Wie das Diazobenzolchlorid verhalten sich auch die aus substituierten Anilinen, deren Homologen etc. darstellbaren Diazoniumverb., welche sämtlich mit Thioglykolsäure gut charakterisierte, stickstoffhaltige Verb. eingehen. Beim Erhitzen verlieren diese Stickstoff u. gehen in die entsprechenden *Arylthioglykolsäuren* über. Diese Rkk. verlaufen glatt, die Thioglykoldiazoverb. brauchen nicht isoliert zu werden, sondern können nach ihrer B. direkt durch Erhitzen weiter zersetzt werden. Aus *p-Bromdiazoniumchlorid* u. *Thioglykolsäure* entsteht ein in W. fast unl., kristallinischer Nd., der beim Erhitzen bis zum Kochen unter lebhafter Stickstoffentw. zum großen Teil wieder in Lsg. geht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln von *p-Bromphenylthioglykolsäure*,  $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , F. 117°, aus. Der aus *Diazotoluolchlorid* und *Thioglykolsäure* entstehende Nd. kristallisiert aus A., Bzl. oder Lg. in langen Nadeln, die beim Erhitzen auf Lg. bei 60–70° lebhaft Stickstoff entwickelt und in *p-Tolylthioglykolsäure*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (farblose Nadeln, F. 93°), übergehen. Aus *Anthranilsäure* wird *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  gewonnen. *α-Naph-*



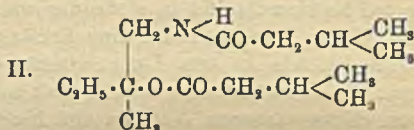
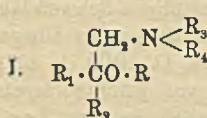
thylamin, bezw.  $\alpha$ -Diazonaphthalin, liefert  $\alpha$ -Naphthylthioglykolsäure,  $C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , weiße Krystallnadelchen.

Kl. 12o. Nr. 194051 vom 5/10. 1904. [13/1. 1908].

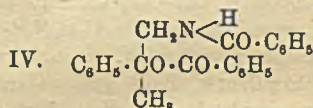
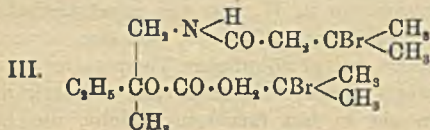
(Zus.-Pat. zu Nr. 169787 vom 8/10. 1903; früheres Zus.-Pat. 181175;

C. 1906. I. 1682 u. 1907. I. 1001.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern*. Die Abänderung des durch Patent 169787 geschützten Verf. zur Darst. von Aminoalkylestern ist dadurch gekennzeichnet, das man zwecks Darst. diacidilyierter Verb. der Formel I. (R und  $R_4$  = Acidyl;  $R_1$  = Alkyl oder Aryl;  $R_2$  = Alkyl;  $R_3$  = Wasserstoff) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit primärer Aminogruppe der Behandlung mit acidilyierenden Mitteln unterwirft. Zur Darst. von *Divalerylamino dimethyläthylcarbinol* (II.) erhitzt



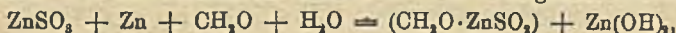
man das entsprechende Chlorhydrin mit wss. Ammoniak im Druckkessel auf 125° und fraktioniert das Prod., man gewinnt eine primäre Base,  $Kp_{30}$ , 75–80°, u. eine sekundäre Base,  $Kp_{30}$ , 145°. Estere gibt ein hygroskopisches Chlorhydrat, Blättchen (aus Aceton-Äther), F. 85°; das Chlorhydrat der sekundären Base krystallisiert aus Aceton in Blättchen, F. 144°. Die *Divalerylverb.* der primären Base hat den  $Kp_{30}$ , 190°, und sie krystallisiert aus PAe. in Blättchen, F. 50°. Das Valerylderivat der sekundären Base hat den  $Kp_{30}$ , 200°. Das *Dibromvalerylamino dimethyläthylcarbinol* (III.) krystallisiert aus PAe. in feinen Nadeln, F. 74°. Zur Darst. von *Dibenzoylamino dimethylphenylcarbinol* (IV.) wird auch das entsprechende Chlorhydrin



bei 125° mit Ammoniak behandelt; dabei entsteht ein Chlorhydrat, F. 228–229°, und eine primäre Base,  $Kp_{40}$ , 175°, und eine sekundäre Base,  $Kp_{40}$ , 258°. Das Dibenzoylderivat der primären Base krystallisiert aus einem Gemisch von Bzl. u. Ä. in weißen Prismen, F. 110°; l. in W., wl. in Äther.

Kl. 12o. Nr. 194052 vom 19/8. 1905. [14/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylat*. Zur Darst. von *Formaldehydsulfoxylat* hat man bisher die sauren Salze der schwefligen S., bezw. letztere selbst in Ggw. von Formaldehyd (oder neutrale Alkalisulfite in Ggw. von Formaldehyd, wodurch gleichfalls Formaldehydalkalisulfite entstehen) der reduzierenden Einw. von Zinkstaub mit oder ohne Zusatz von Mineralsäuren oder anderen geeigneten Zusätzen unterworfen. Es hat sich nun gezeigt, daß auch das neutrale *Zinksulfid* u. das neutrale *Ammoniumsulfid* einer Umsetzung mit Zinkstaub und *Formaldehyd* unter B. von formaldehydsulfoxylsaurem Salz fähig sind, wobei zugleich Zinkhydroxyd, bezw. freies Ammoniak gebildet wird. Die Rk. verläuft im ersteren Falle nach folgender Gleichung:





so daß das wl. basische Sulfoxylat entsteht; Ammoniumsulfid liefert hingegen unter Entweichen von Ammoniak Formaldehydsulfoxylat in Form eines Ammoniakderivats. Dabei werden reichlich 80% der schwefligen S. in *Sulfoxylat* umgewandelt. Die Reaktionsprodd. können entweder direkt Verwendung finden oder in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 194328 vom 28/10. 1906. [20/1. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenanthroanthrachinon*. Von den höheren Ringhomologen des Anthrachinons ist bisher nur das Naphthanthrachinon bekannt geworden, das nach Beispiel VIII der französischen Patentschrift 349531 zur Darst. von Benzantronen verwendet wird. Es hat sich nun gezeigt, daß das entsprechende Phenanthren-derivat, das als *Phenanthroanthrachinon* bezeichnet werden kann, leicht erhältlich ist, wenn man die bisher unbekannte, nach dem üblichen Verf. aus *Phenanthren*, *Phthalsäure* und Aluminiumchlorid herstellbare *Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure* mit Phosphorsäureanhydrid behandelt. Als wasserabpaltendes Mittel ist die in ähnlichen Fällen stets verwendbare Schwefelsäure hier nicht zu gebrauchen. Die *Phenanthrylbenzoyl-o-carbonsäure* bildet ein schwach gelbliches, bei 115° schm. Pulver, im Gegensatz zur Phthalsäure in k. Chlf. ll.; aus dieser Lsg. wird die S. durch PAc. vollständig gefällt. Ammoniak- und Alkalisalze sind in W. ll.; wird diese Lsg. mit S. versetzt, so scheidet sich die Carbonsäure zuerst harzig aus und wird erst nach einiger Zeit krystallinisch. Die Lsg. in k. konz. Schwefelsäure ist im ersten Augenblick gelb; dann geht die Färbung über Braun in Violett über. Beim Erhitzen wird die violette Lsg. zuerst kirschrot und dann braun. — *Phenanthroanthrachinon* ist ein gelbes Pulver, das aus Eg., in dem es mit gelber Farbe l. ist, in kleinen gelben Nadeln, F. 234°, krystallisiert. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird durch Erhitzen braun. Das Phenanthroanthrachinon ist ein schwacher gelber Küpenfarbstoff und dient zur Herst. von anderen Farbstoffen.

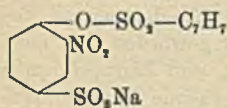
Kl. 12q. Nr. 195028 vom 9/1. 1906. [4/2. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin und Oxychryszin*. Oxyanthrarufin u. Oxychryszin werden nun, entsprechend der LIEBERMANNschen u. BOECKEchen allgemeinen Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1617), wonach Anthrarufin u. ebenso alle Oxyanthrachinone, die nicht mehr als ein Hydroxyl in jedem Benzolkern enthalten, in der Kalischmelze glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, in der Kalischmelze aus Anthrarufin, bezw. Chryszin erhalten. Das so gewonnene Oxyanthrarufin entspricht vollständig in seinen Eigenschaften dem 1,2,5-Trioxyanthrachinon des Pat. 156960 (vgl. C. 1905. I. 482). Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett und wird durch Borsäure blau. F. 273—274°. F. des Triacetylderivates 228°. Aus Chryszin wird unter sonst gleichen Verhältnissen 1,2,8-Trioxyanthrachinon erhalten. Dieses Prod., das offenbar schon LIEBERMANN u. GIESEL (LIEBIGs Ann. 183. 191) in Händen hatten, wurde später von LIEBERMANN u. DEHNST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1289) irrtümlicherweise als identisch mit dem Oxyanthrarufin bezeichnet. Aus Eg. orange gefärbte Nadeln, F. 230°, l. in Alkalien mit etwas röterer Farbe als das Oxyanthrarufin. Von diesem unterscheidet es sich besonders durch die carmoisinrote Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure, die durch Borsäure in Violett umschlägt. Auch gibt Oxyanthrarufin auf Tonerdebeizen rein rote und auf Eisenbeizen violette Nuancen, während Oxychryszin auf Tonerdebeizen ein braunes Rot und auf Eisenbeizen ein Schiefergrau liefert. Beide sollen therapeutische Anwendung u. als Ausgangsmaterial in der Farbstoffindustrie Verwendung finden.



Kl. 12 q. Nr. 195226 vom 27/1. 1906. [10/2. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung von 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolestern. Die Darst. der 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester gelingt nun nach Analogie der Darst. des Benzolsulfosäure-o-nitrophenolesters durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf o-Nitrophenol (GEORGESCO, C. 1900. I. 543), indem man 2-Nitro-1-phenol-4-sulfosäure in wss. Lsg. mit Arylsulfochloriden bei Ggw. salzsäurebindender Mittel behandelt und die so erhältlichen Nitroarylsulfosäuresulfophenolester reduziert. —

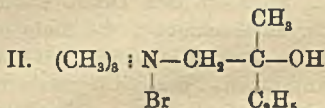
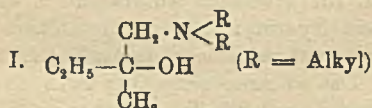


*p*-Toluolsulfosäure-2-nitro-4-sulfophenolester (vgl. nebensteh. Formel), aus *o*-Nitrophenolsulfosäure u. *p*-Toluolsulfochlorid (Natriumsalz, glänzende, gelbe Blättchen, Lsg. der Salze in W. ganz schwach gefärbt) gibt reduziert den *p*-Toluolsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester, Natriumsalz, l. in h. A. u.

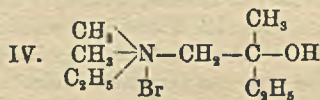
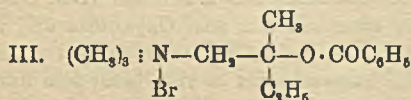
Aceton, unl. in Ä. Salzsäure fällt aus der wss. Lsg. des Salzes die freie Säure in kristallisierter Form aus. Salpetrige S. verwandelt sie in die nahezu unl., schwach gelblich gefärbte krystallinische Diazoverb., die sehr reaktionsfähig ist u. sich leicht mit Aminen und Phenolen, z. B. mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R zu einem gelblich roten Farbstoff vereinigen läßt, der durch kurzes Kochen mit verd. Natronlauge unter Abspaltung des *p*-Toluolsulfosäurerestes in einen blauroten Farbstoff übergeführt wird. — *o*-Toluolsulfosäure-2-amino-4-sulfophenolester, wie der vorige unter Verwendung von *o*-Toluolsulfochlorid erhalten, darum sehr ähnlich. Natriumsalz u. Diazoverb. sind löslicher. Der Farbstoff aus letzterer u.  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R ist etwas gelbstichiger. Durch Behandeln mit Natronlauge geht er in denselben Farbstoff über, der aus der *p*-Verb. entsteht.

Kl. 12 q. Nr. 195813 vom 16/2. 1907. [28/2. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Darstellung der Dialkylaminodimethyläthylcarbinolhalogenalkylate und ihrer Benzoylverbindungen. Diese therapeutischen Zwecken dienenden Choline mit tertiärem Alkoholcharakter (vgl. FOURNEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 766 und C. 1904. I. 1195) werden nun erhalten, wenn man auf Dialkylaminodimethylcarbinol der Formel I. (worin R = Alkyl) und seine Benzoylverb. Halogenalkyle einwirken läßt; dieselben sind weniger giftig als die Salze des gewöhnlichen Cholins und sind frei von Curarewrgk. des letzteren. Trimethyltertiärpentanolammoniumbromid,  $C_8H_{30}ONBr$  (II.), aus



Dimethylaminodimethyläthylcarbinol u. Methylbromid, aus A.-Ä. rein weiße, zentimeterlange, breite Spieße, weniger zerfließlich als das typische Cholinbromid; erweicht im Capillarrohr bei 167°, F. 168–169°. Die Benzoylverbindung (Stovainbrommethylat),  $C_{18}H_{34}O_2N \cdot Br$  (III.), aus der aus Stovain (Benzoyläthyläthylaminocarbino-



chlorhydrat, FOURNEAU, a. a. O.) durch Ammoniak abgeschiedenen und mit Chlf. aufgenommenen Base und Methylbromid, aus A.-Ä. farblose, nur wenig hygroskopische und nicht zerfließliche Nadelchen. — Trimethyltertiärpentanolammoniumjodid,  $C_8H_{30}ONJ$ , wie das Bromid mit Hilfe von Methyljodid aus Dimethylaminodimethyl-



äthylcarbinol, aus A.-Ä. farblose, derbe und nicht zerfließliche Prismen, F. 123 bis 125°. Die *Benzoylverb.* (*Stovainjodmethylat*), wie die vorige, mittels Jodmethyl, farblose, nicht zerfließliche Nadeln, F. 169—170°.

*Äthylädimethyltertiärpentanolammoniumbromid*,  $C_9H_{21}ONBr$  (IV.), aus demselben Carbinol wie das vorige mittels Bromäthyl, aus A.-Ä. Sirup, der über Schwefelsäure zu einer undeutlich krystallinischen, leicht zerfließlichen Masse trocknet. *Benzoylverb.* (*Stovainbromäthylat*),  $C_{16}H_{25}O_2NBr$ , aus der Stovainbase wie die vorige mittels Bromäthyl, aus A. farblose, wenig zerfließliche Nadelchen.

*Äthylädimethyltertiärpentanolammoniumjodid*, wie das vorige mittels Jodäthyl. Sirup, welcher im Vakuum nach längerer Zeit zu einer am Licht sich bräunenden, krystallinischen Masse erstarrt. *Benzoylverb.* (*Stovainjodäthylat*),  $C_{16}H_{25}O_2NJ$ , aus Stovainbase und Jodäthylat, aus A. farblose, nicht zerfließliche Nadeln, F. 155 bis 157°. — Die aus dem *Diäthylaminodimethyläthylcarbinol* (Kp<sub>27</sub>, 85°; FOURNEAU, a. a. O.) in analoger Weise darstellbaren Choline sind äußerst leicht zerfließliche, nur schwierig im krystallisierten Zustand zu erhaltende Verb. — Die neuen Choline und ihre Benzoylverb. lösen sich leicht und mit neutraler Rk. in W. u. angewärmtem A.; in Ä. und den übrigen organischen Lösungsmitteln sind sie dagegen unl. Ihre wsr. Lsgg. geben mit *Sublimat*sg. weiße, krystallinische Ndd. mit *Kaliumquecksilberjodid* gelbliche, ölige oder käsige Fällungen, die allmählich krystallinisch erstarren.

Kl. 12 q. Nr. 195814 vom 12/5. 1907. [25/2. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von ω-Nitroacetobrenzcatechin*. Ersetzt man in dem Verf. von THIELE u. HÄCKEL (LIEBIG'S Ann. 325. 1. usf.; C. 1903. I. 286) zur Darst. von ω-Nitroacetophenon aus dem durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan erhaltenen Phenylnitroäthylen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom und methylalkohol. Kalium und von SS. den Benzaldehyd durch *Alkyläther des Protocatechualdehyds*, so erhält man *Nitroacetobrenzcatechinäther*, z. B. aus *Piperonal* das

*ω Nitroacetopiperon*,  $CH_3 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{array} \right\rangle C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , und aus dem *Veratrumaldehyd*

das *ω-Nitroacetoveratron*,  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot O \end{array} \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{array} \right\rangle C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . *Nitroacetopiperon*, aus

Äthylacetat gelbliche Blättchen oder Nadeln, F. 173°, unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., leichter l. in Eg. — *Nitroacetoveratron*, aus Essigester feine Nadelchen, F. 144°, von ähnlicher Löslichkeit wie die vorgenannte Verb. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure gelingt es nun nicht, aus diesen Nitroacetobrenzcatechinäthern die Methylengruppe, bezw. die Alkyle abzuspalten, vielmehr entsteht offenbar unter Veränderung der Nitroacetogruppe *Veratrumensäure*. Auch durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid, durch welches man Piperonal in Protocatechualdehyd umwandeln kann, entsteht aus Nitroacetopiperon nicht Nitroacetobrenzcatechin, sondern eine chlorhaltige Verb. Ebenso wenig wird Nitroacetobrenzcatechin erhalten, wenn man dessen Ä. der Alkalischmelze unterwirft, hierbei kommt die Entstehung von Ammoniak u. Cyanalkali zur Beobachtung. — Dagegen wurde nun gefunden, daß man durch Einw. von *Aluminiumchlorid* auf *Nitroacetobrenzcatechinäther* (Alkyl- oder Alkyläther) deren Umwandlung in *Nitroacetobrenzcatechin* erzielen kann, ohne daß eine durch die aliphatische gebundene Nitrogruppe bedingte, störende Nebenrk. stattfindet. Das so erhältliche Nitroacetobrenzcatechin ist wegen seiner Beziehungen zu Aminoacetobrenzcatechin u. zu der Nebenierenbase ein Ausgangsprod. für die Gewinnung therapeutisch verwertbarer Verb.

— *ω-Nitroacetobrenzcatechin*, gelbliche Krystalle, die sich bei 170—180°

schwärzen und bei 188° unter Zers. schm.; l. in etwa 10 Tln. h. W., ll. in A. und Aceton; in Ä. und Bzl. wl., in verd. Natronlauge l. mit intensiv roter Farbe. Die verd. wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Reduktion läßt sich das Nitroacetobrenzcatechin in das bekannte *Aminoacetobrenzcatechin* und in *o-Di-oxyphenyläthanolamin* überführen.

Kl. 12a. Nr. 195874 vom 23/7. 1903. [28/2. 1908].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von  $\alpha,\beta$ -Oxyanthrachinonen, bezw. Anthrachinon- $\alpha,\beta$ -oxysulfosäuren*. Wie nach Pat. 106505 (vgl. C. 1900. I. 742) die Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäuren, so gehen nun auch die Anthrachinon- $\alpha,\beta$ -sulfosäuren in der Erdalkalischmelze glatt in die entsprechenden Oxyderivate über, wenn das Auftreten von freiem Alkali in der Schmelze vermieden wird, was entweder durch Verwendung der reinen Erdalkalisalze der entsprechenden Sulfosäuren erreicht wird, oder wenn im Falle der Anwendung von sulfosauren Alkalisalzen (Pat. 145188; C. 1903. II. 1037) zu der Erdalkalischmelze das entsprechende Erdalkalichlorid (z. B. im Falle einer Kalkschmelze Chlorcalcium) zugesetzt wird, welches sich mit dem im Laufe der Rk. auftretenden Alkali in Alkalichlorid und Erdalkalihydroxyd umsetzt. Denn schm. man z. B. die bei der Queckfilbersulfurierung erhältlichen ll. Sulfosalze (Beispiel II des franz. Pat. 332709) mit Kalkmilch unter Druck ohne Zusatz von Chlorcalcium, so erhält man nach dem Ausfällen mit Salzsäure neben einer stets dunklen Fl. nur geringwertige, stark verschmierte, dunkle, grünstichig gefärbte Prodd., da die Hauptmasse der angewandten Sulfosäuren durch Reduktionsvorgänge in der Schmelze zerstört wird. Wird dagegen die Kalkschmelze in Ggw. von Chlorcalcium ausgeführt, so erhält man nach dem Ausfällen mit Salzsäure in durchaus reichlicher Menge die reingelben Flocken der Oxykörper (*Gemenge von 1,7- und 1,6-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin und Chryszin*). Die Mutterlauge ist dann auch in normaler Weise hell gefärbt, u. aus ihr scheidet man mit Kochsalz oder Chlorkalium eine bisher unbekannte *Oxysulfosäure* aus. Das saure Natriumsalz scheidet sich aus der mit HCl angesäuerten wss. Lsg. in feinen, verfilzten, orangefarbenen Nadeln aus. Die h., 5%ig. Lsg. dieses Salzes gibt auf Zusatz von Chlorbarium beim Erkalten fast quantitative Ausscheidung von hell orangefarbenen Nadeln des *Bariums Salzes*. Das *Calciumsalz* ist bedeutend löslicher als das Bariumsalz u. stellt feine orangefarbene Nadeln dar. Tonerdesulfat, Bleiacetat, Chromalaun geben Fällungen erst beim längeren Stehen, Kupfersulfat erzeugt dagegen eine sofortige braunrote Ausscheidung. Die neue Oxysulfosäure stellt einen *Beizenfarbstoff* dar und färbt vorchromierte Wolle violettrot. Die Verb. soll außerdem als Ausgangsmaterial zur Darst. von anderen neuen Farbstoffen dienen.

Setzt man aber zu der Kalkschmelze außerdem Salpeter, chloresures Kalium oder ähnliche Oxydationsmittel, so wird die Ausbeute u. die Reinheit der Prodd. gesteigert und jede Reduktion vermieden; auch tritt kein weiteres Hydroxyl in das Anthrachinonmolekül ein.

Kl. 12r. Nr. 193382 vom 11/8. 1904. [4/2. 1908].

F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlösungen*. Um bei diesen Destillations- und Verdampfungsvorgängen an Wärme zu sparen, wird nun die Dest., bezw. Verdampfung in evakuierbaren Verdampfkörpern, welche so miteinander verbunden sind, daß das Heizrohrsystem des zweiten Körpers zugleich den Kühler für die aus dem ersten Körper kommenden Brüden bildet, d. h. also im *Mehrkörperapparat*, vorgenommen. Infolge der hierbei nur zur Anwendung gelangenden sehr



niedrigen Verdampfungstemperatur wird außerdem das Inkrustieren der Verdampfungsapparate mit Teer und Acetat vermieden.

Kl. 16. Nr. 195193 vom 12/12. 1906. [13/2. 1908].

Ed. Pohl, Honnef a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kunstdünger aus Feldspat oder anderen kalireichen Gesteinen*. Dem Verf. liegen die Erfahrungen der Kalksandsteinfabrikation zugrunde, wonach kochender Kalkbrei auf Kieselsäure und Silicate niemals jene vollkommene Einw. ausübt, wie dies bei der Behandlung einer erdfeuchten Mischung mit hochgespanntem Wasserdampf der Fall ist; demnach werden die genügend fein zerkleinerten, aus *Aluminiumsilicaten* mit *Silicaten von Kalium, Natrium, Calcium* etc. bestehenden Mineralien, u. zwar *Kalifeldspat* mit 10—16%, *Kalium, Glimmer* mit 8—10%, *Phonolith, Trachyt* mit 7—8%, *Granit, Syenit u. Gneis* etc. mit 5—6% *Kalium*, in innigster Mischung mit feuchtem *Kalkhydrat* — und gegebenenfalls mit anderen, zu Düngezzwecken geeigneten Zuschlägen, wie *Kaliumsalzen, Phosphoriten, Phosphaten, Thomasschlacke* etc. — mit *hochgespanntem Wasserdampf* behandelt, wobei selbst die schwer aufschließbaren Verbb. in zeolithische *Silicate* übergeführt werden.

Zur Ausführung des Verf. eignen sich ganz vorzüglich die bekannten und bewährten Einrichtungen der *Kalksandsteinfabrikation* mit ihren mannigfachen Arten des Lösens und Zumischens des Kalkes, der Lagerung des Gemisches in Silos und den verschiedenen Härtemethoden der Preßlinge. Ist die Umsetzung beendet, so wird die M. getrocknet und in streufähigen *Dünger* übergeführt.

Kl. 17a. Nr. 195190 vom 16/8. 1906. [15/2. 1908].

C. Senssenbrenner, Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation der Ammoniaklösung bei Absorptionskühlmaschinen*. Das direkte Beheizen der das zu destillierende Ammoniakwasser aufnehmenden Rohre mittels Verbrennungsgasen, h. Abgasen oder anderen sehr h. u. unreinen Gasen bringt manche Übelstände (Ansetzen von Krusten auf den Destillierrohren, infolgedessen ungleichmäßige Erwärmung, übermäßige Erhitzung und Zers. des Ammoniaks etc.) mit sich, die nun durch Zwischenschaltung eines Flüssigkeitsbades vermieden werden sollen. Zu dem Zweck werden die von dem Boden eines Kessels ausgehenden Ammoniakwasserdestillierrohre von einem oder mehreren Flüssigkeitsbehältern, welche von außen durch Verbrennungsgase etc. beheizt werden, umgeben.

Kl. 17g. Nr. 195754 vom 23/1. 1907. [24/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174362 vom 28/11. 1904; vgl. C. 1906. II. 1700.)

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Luftverflüssigung und Gastrennung*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man die Druckluft aus einem Behälter mit großem Querschnitt in eine Strahldüse mit engem Querschnitt eintreten und aus der Strahldüse mit engem Austrittsquerschnitt, nachdem in der Strahldüse möglicher Wärmeaustausch erfolgt ist, in einen Raum mit möglichst großem Querschnitt mit großer Geschwindigkeit einströmen läßt, um so die durch Arbeitsleistung für Erzeugung großer Strömungsgeschwindigkeit bedingte Kühlwirkung unmittelbar für Luftverflüssigungs- oder sonstige Kühlzwecke nutzbar machen zu können. — Um bei dieser Art der Durchführung des Arbeitsverfahrens die Bauart der hierzu dienenden Vorrichtung möglichst einfach und billig zu gestalten und die Durchführung des Wärmeausgleiches im Gegenstrom zu erleichtern, kann man die Strahldüse ganz oder teilweise in das Innere des Druckluftbehälters verlegen und Zu- und Abströmung in geeigneter Weise anordnen. — Wenn die Strahldüsen zur Erreichung guter Kälteleistungen unbedingt gerade sein müßten, so würden die Druckluftbehälter, um für die eingesetzten Strahldüsen die für den

Temperatenausgleich erforderliche genügende Oberfläche zu erhalten, eine sehr große Länge erhalten müssen, was technisch zu gewissen Unzuträglichkeiten führen könnte. Es hat sich aber ergeben, daß spiralig gewundene Strahldüsen, wofern man nur im übrigen die Vorbedingungen des Verf. des Hauptpat. einhält, fast ebenso großen Temperatursturz wie die geraden ergeben, da die vermehrte Reibung u. Widerstandsarbeit nachweislich nicht sehr bedeutungsvoll ist u. bei der Größe des tatsächlich erzielbaren Temperatursturzes nur eine untergeordnete Rolle spielt.

**Kl. 21r. Nr. 196329** vom 16/6. 1905. [3/3. 1908].

**Johann Lux**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolframmetall für elektrische Glühlampen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die durch Fällen einer normalen p- oder m-Wolframatlösung mittels *salzsaurer Aminoderivate des Diphenyls* oder deren Homologen wie *Benzidinchlorhydrat* erhaltenen *wolframsauren Aminoderivate des Diphenyls*, bezw. der Homologen (wie *Benzidinwolframat*) sich zur Herst. elektrischer Glühfäden eignen. Außer in der üblichen Weise durch Pastieren des Wolframat mit Bindemitteln unter eventuellem Zusatz von Wolframoxyd, Pressen der Fäden, Erhitzen derselben zunächst unter Luftabschluß (trockene Dest.) und darauf in reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum mittels hindurchgeleiteten elektrischen Stromes erhält man die Fäden auch, indem man *Baumwollfäden* mit Wolframdioxyd bestreicht oder imprägniert und je nach dem gewünschten Querschnitt einige Male abwechselnd in eine Lsg. von *Ammonium-p- oder -m-wolframat* u. in eine zweite eines salzsauren Salzes eines Aminoderivats des Diphenyls taucht, sodann trocknet und in einem reduzierenden Gas in Ggw. von Wasserdampf durch den hindurchgeleiteten elektrischen Strom zum Glühen bringt. Zunächst verbrennt der Baumwollfaden auf Kosten des Wolframdioxyds, das dem Faden anhaftende Ammoniumchlorid wird verflüchtigt, endlich erfolgt die Reduktion des Wolframsäureaminoderivats, und es resultiert ein zusammengesinterter metallisch glänzender, aus reinem Wolfram bestehender Faden.

**Kl. 22a. Nr. 195228** vom 29/11. 1904. [8/2. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh.**, *Verfahren zur Herstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Dieses Verf. zur Darst. von o-Oxymonoazofarbstoffen der Naphthalinreihe beruht auf der Beobachtung, daß die bei der Einw. von salpetrigen Salzen auf die *o-Aminonaphthol-(1,2 oder 2,1)-sulfosäuren* in Ggw. von *Zinkoxyd*, bezw. *Zinkoxydhydrat* und *Zinksalzen*, namentlich beim Erwärmen, glatt entstehenden Zinksalze der entsprechenden Diazoverbb. sich nicht nur mit sehr gut kombinierbaren Substanzen, wie Resorcin, Dioxynaphthalinen, sondern auch mit träger wirkenden Verbb., wie z. B.  $\beta$ -Naphthol, Naphtholsulfosäuren, leicht zu Farbstoffen in ausgezeichneter Ausbeute vereinigen lassen; da sonst Rkk. in Lsgg. sich leichter vollziehen, so ist diese glatte Kupplung der in abgeschiedener Form erhaltenen Zinksalze der Diazokörper gegenüber der ungünstiger verlaufenden Kupplung der in konzentrierten Lösungen bereits verwendeten Natriumsalze sehr überraschend. Bei dem Verf. entsteht der Hauptsache nach eine Zinkverb. des entsprechenden Farbstoffs, welcher durch S. entweder unmittelbar in der Reaktionslauge oder nach dem Abscheiden zersetzt und gegebenenfalls in der üblichen Weise in ein Natriumsalz übergeführt werden kann.

Die Patentschrift beschreibt Farbstoffe aus *1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure*, *-4,6-* und *-3,6-disulfosäure* mit  $\beta$ -Naphthol, bezw. *2,7-Naphtholsulfosäure*, welche Wolle in saurem Bade blaurot bis rotviolett, nachchromiert, bezw. nachgekupfert blau-schwarz, bezw. rotstichig violett echt färben.



**Kl. 22a. Nr. 195322** vom 19/1. 1905. [12/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 195228 vom 29/11. 1904; vgl. vorstehend.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von o-Oxy-monoazofarbstoffen.** Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun in der Weise abändern, daß man das dort verwendete Reaktionsprod., welches durch Einw. von salpetrig-sauren Salzen und Zinksalzen, in Abwesenheit freier Säuren, auf die 1,2-, bezw. 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren erhalten wird, hier durch dasjenige ersetzt, welches man gewinnt, wenn man an Stelle des Zinksalzes neutral reagierende Metallsalze, welche, wie z. B. die Salze von Mangan, Magnesium, Kobalt und Nickel, in wss. Lsg. ein großes Dissoziationsvermögen zeigen, zur Anwendung bringt.

**Kl. 22b. Nr. 194955** vom 27/10. 1906. [4/2. 1908].

**R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin.** Bei der jetzt allgemein üblichen Alkalischmelze der anthrachinon-2,6-disulfosauren Salze ist die Entstehung von ganz beträchtlichen Mengen nicht färbender Anthraflavinsäure als störendes Nebenprod. nicht zu vermeiden (vgl. z. B. Pat. 137948; C. 1903. I. 267). Im Gegensatz zur Isoanthraflavinsäure, welche in der Alkalischmelze leicht in Ieopurpurin übergeht, galt für die Anthraflavinsäure bis jetzt der Satz, daß dieselbe selbst durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert wird (vgl. z. B. Pat. 195028, siehe S. 1223). Es wurde nun aber gefunden, daß die Sauerstoffaufnahme der Anthraflavinsäure in der Alkalischmelze dennoch stattfindet, wenn die Schmelzen mit wesentlich konzentrierteren wss. Alkalilsgg. (75–90%) und bei höheren Temperaturen (über 200°), als man bis jetzt gewagt hat anzuwenden, event. unter Zusatz von Oxydationsmitteln (z. B. Salpeter), ausgeführt werden. Man gelangt dabei überraschenderweise zu ganz reinem Flavopurpurin bei sehr guten Ausbeuten.

**Kl. 22b. Nr. 195139** vom 5/3. 1907. [7/2. 1908].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen.** Behandelt man die Sulfosäuren der *p*-Halogenoxyanthrachinone mit Ammoniak bei Ggw. von katalytisch wirkenden Substanzen, wie z. B. Kupfer und seinen Verbb., so wird das Halogen leicht u. glatt durch den Ammoniakrest ersetzt, und man erhält so die als Farbstoffe wichtigen Sulfosäuren der *p*-Aminooxyanthrachinone. So entsteht aus *p*-Dibromanthrarufindisulfosäure,  $\text{Br}^4(\text{HSO}_3)^3\text{OH}^1\text{C}_6\text{H} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{HBr}^5 \cdot (\text{SO}_3\text{H})^7(\text{OH})^8$ , u. Ammoniak bei Ggw. von Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur in überraschend glatter Weise *p*-Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B). In gleicher Weise werden die *p*-Dichloranthrarufindisulfosäuren oder die entsprechenden Derivate des Chryszins oder Erythrooxyanthrachinons oder die Monosulfosäuren dieser Körper in die zugehörigen Aminoverbb. übergeführt.

**Kl. 22c. Nr. 195901** vom 30/11. 1906. [25/2. 1908].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung blauer Oxazinfarbstoffe.** Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß das Diaminonaphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot (\text{NH}_2)^2 \cdot (\text{OH})^2$ , wenn es durch schwache Alkalien aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt u. in wss., neutraler oder alkoh. Lsg. mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels (Einblasen von Luft) gekocht wird, sich in einen blauen Oxazinfarbstoff verwandelt. Aus den Sulfosäuren dieses Diaminonaphthols entstehen entsprechende saure Farbstoffe. Das betreffende Diamino- $\beta$ -naphthol läßt sich durch Nitrierung des Acetylamionaphthols, sowie durch Spaltung

eines aus  $\beta$ -Amino-naphthol (2:1) und einer Diazoverbindung dargestellten Azofarbstoffes gewinnen. Letztere Methode wird namentlich zur Herst. der Diaminonaphtholsulfosäure angewandt.

Kl. 22. Nr. 195085 vom 26/3. 1907. [6/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. S. 1014).

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrahalogenderivaten des Indigos*. In dem Verf. des Hauptpat. analoger Weise gelangt man nun auch zu gemischten Tri- u. Tetrahalogensubstitutionsprodukten des Indigos durch Bromieren der bekannten Mono- u. Dichlorderivate des Indigos. Je nach der Menge des angewandten Broms erhält man hierbei Monochlortribrom-, bezw. Monochlortribromindigo oder Dichlormonobrom-, bezw. Dichlorindigo. Bezüglich ihres tinktoriellen Verhaltens zeigen diese neuen Chlorbromderivate große Ähnlichkeit mit den in dem Hauptpat. beschriebenen Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos.

Kl. 22. Nr. 195291 vom 12/4. 1907. [10/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. früheres Zus.-Pat. 195085 vorstehend.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hexahalogenderivaten des Indigos*. Auch Hexahalogenderivate des Indigos lassen sich nun nach dem Verf. des Hauptpatents erhalten, wenn man Dihalogensubstitutionsprodd. bestimmter Konstitution, nämlich die Dihalogenderivate des Indigos, welche 2 Atome Halogen in Parastellung zum Carbonyl enthalten, mit etwa 8 Atomen Brom behandelt, indem diese Disubstitutionsprodd. befähigt sind, in jedem Benzolkern noch je 2 Atome Wasserstoff gegen Brom auszutauschen, im Gegensatz zu den o- und m-Dihalogenderivaten, welche bei weiterer Bromierung nicht mehr als zwei Atome Brom aufnehmen vermögen unter B. von Tetrahalogenderivaten. Die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Hexahalogenderivate des Indigos liefern ebenso wie die früher beschriebenen Tri- u. Tetrahalogensubstitutionsprodd. beim Färben aus alkal. Küpe schöne blaue Töne, welche sich durch vorzügliche Waschechtheit u. Chlorenchtheit auszeichnen. Die als Ausgangsmaterial dienenden *p*-Dihalogenderivate des Indigos können nach bekannten Methoden, entweder ausgehend von o-Nitro-*p*-chlor- (bezw. brom-)benzaldehyd oder aber aus 4-Chlor- (bezw. brom-)2-phenylglycin-1-carbonsäure, so z. B. der Dichlorindigo durch Kondensation von 4-Chlor-2-amino-1-benzoesäure mit Monochloressigsäure und Erhitzen der resultierenden 4-Chlor-2-phenylglycin-1-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid, dargestellt werden. Auch kann man so verfahren, daß man die *p*-Dihalogensubstitutionsprodd. des Indigos zunächst gemäß dem Haupt- u. dem ersten Zus.-Pat. in Tri-, bezw. Tetrahalogenderivate überführt und diese dann der weiteren Bromierung unterwirft. Beschrieben ist die Darst. eines Tetrabromdichlorindigos.

Kl. 22r. Nr. 195292 vom 23/3. 1906. [10/2. 1908].

Rudolph Koepp & Co., Oestrich, Rheingau, *Verfahren zur Herstellung von Schwärze aus Steinkohle*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man die Steinkohle mit einer kaustischen Alkalilösung in einer geeigneten Mühle mahlt, das Mahlgut calciniert und dann mit W. auslaugt. Die Ätzalkalilauge geht dabei mit gewissen, in der Kohle enthaltenen kohlenstoffreichen Zwischenprodd. der Steinkohlenbildung wasserlösliche Verbb. ein, deren B durch das Calcinieren des Mahlgutes wesentlich gefördert wird u. aus denen dann im weiteren Verlauf des Verf. die aus der Kohle ausgelauten Stoffe wieder durch SS. ausgefällt werden. Gleichzeitig werden die nicht gel. Teile des Calciniergutes, die mit den ausgelauten



Stoffen innig durchsetzt waren, durch das Ausscheiden der letzteren mürbe, verlieren dabei ihren sandigen Charakter u. lassen sich mit den ausgelaugten u. dann wieder ausgefüllten Stoffen leicht zu einem homogenen amorphen Pulver von äußerster Feinheit vermahlen. — Je nach der Wahl der Steinkohle von älterer oder jüngerer Formation, magerer oder fetterer Beschaffenheit, erhält man Prodd. mit schwach tiefblauer oder brauner Tonung. So liefert z. B. Magerkohle eine Schwärze mit schwach tiefblauer, eine fettere Kohle eine solche mit schwach brauner Tonung, u. ein Gemisch beider ein dementsprechendes Prod. Um eine Schwärze von besonderer Qualität zu erzielen, kann man auch die aus der calcinierten M. durch Auslaugen mit W. erzielte Lsg. von den nicht gel. Kohleteilen trennen und sie dann mit verd. S. behandeln, worauf die gel. Stoffe in feinen Flocken ausfallen. Diese werden mit W. ausgewaschen und lassen sich dann nach dem Trocknen zu feinstem Pulver vermahlen. Die nicht gel. Teile kann man dann von den gelösten getrennt ebenfalls zu feiner Schwärze vermahlen.

**Kl. 22h. Nr. 195663** vom 6/1. 1906. [18/2. 1908].

**Alfred Genthe**, Goslar a. H., *Verfahren zur Herstellung von Leinölprodukten*. Dieses Verf. zur Herst. von Leinölprodukten (*Leinölfirnissen etc.*) ist dadurch gekennzeichnet, daß bestimmte, für den *Leinöltrockenprozeß* eigentümliche *Peroxyde* vorgebildet werden, entweder dadurch, daß *Leinöl* unter Oberflächenentw. dem Luftsauerstoff und kurzwelligem Licht wie *Uviollicht* ausgesetzt wird, oder daß *Leinöl* im Anodenraum unter Verhältnissen oxydiert wird, die Peroxydbildung gestatten (z. B. in schwach alkal. Natriumsulfatlag. an Bleielektroden). Diese Peroxyde sind die *Autokatalysatoren*, die den Trockenprozeß beschleunigen, während alle anderen Trockenmittel nur *Pseudokatalysatoren* sind, die ihrerseits die B. jener beschleunigen. Die mit den neuen Prodd. hergestellten Aufstriche erstarren schnell und gleichmäßig durch die ganze Schichtdicke hindurch, ohne Haut- u. Rissebildung und haben ein glänzendes an Email erinnerndes Aussehen. Auch ist die aufgetrocknete Schicht nicht klebrig, sondern hart u. gummiartig. Natürlich kann man auch andere Produkte wie eingedickte Öle etc. erzeugen. Nebenher findet eine Bleichung statt. Durch mäßige Temperaturerhöhung kann man den Prozeß beschleunigen.

**Kl. 23c. Nr. 193562** vom 10/3. 1904. [7/2. 1908].

**Paul Horn**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung neutraler Seifen*. Die charakteristische Eigenschaft der bekannten *Eiweißseifen* liegt darin, daß das bei der Hydrolyse freiwerdende Alkali von dem in der Seife vorhandenen Eiweiß gebunden und dadurch jede Ätzwirkung beseitigt werden soll; dazu darf das Eiweiß nicht vor der Hydrolyse in Alkalalbuminat übergeführt werden, was bisher durch Unlöslichmachen des Eiweißes mittels Formaldehyds oder durch Emulgieren des Eiweißes mittels Vaseline, Lanolin oder eines ähnlichen Fettstoffs erstrebt wird, welche Mittel aber auch die Erreichung des Hauptzweckes verhindern. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man an Stelle von Hühnereiweiß eine alkoh. Lsg. eines *Spaltungsprod. des Caseins* benutzt, welches durch Auflösen des Caseins in Alkali und Fällen mit S. erhalten wird. Von diesem *Protalbinpräparat* können bis zu 50 und 60% der Seife zugesetzt werden; dadurch wird nicht allein das bei der Hydrolyse freiwerdende Alkali gebunden, sondern es kommen auch noch die dermatologischen Wrkgg. der Eiweißkörper zur Geltung.

**Kl. 27a. Nr. 195582** vom 1/4. 1906. [19/2. 1908.]

**Abel Camacho** u. **Tomas O. Eastman**, London, *Wasserstrahlpumpe*. An dieser Wasserstrahlpumpe mit länglicher, ovaler, oder irgendeiner anderen be-

liebigen nichttrunden Form des Wasserstrahls ist ein Schieberventil vorgesehen, mittels dessen die Größe der Ausflußöffnung geregelt werden kann u. wobei diese Öffnung aus einer Anzahl getrennter Schlitze bestehen kann, infolgedessen die Leistungsfähigkeit der Pumpe durch Verdecken eines oder mehrerer Schlitze durch den Schieber genau nach Belieben geregelt werden kann.

**Kl. 28 a. Nr. 195144** vom 4/9. 1906. [8/2. 1908].

**Friedrich Heckmann, Berlin, u. A. F. Diehl sen., München, Verfahren zur Extraktion von staubförmigen Gerbmateriellen.** Die Extraktion der staubförmigen Gerbmateriellen geschieht auch bei diesem Verf. unter beständiger Bewegung sowohl des Extraktionsgutes, als auch der Auslaugfl.; dabei wird das Extraktionsgut innerhalb eines geschlossenen Behälters in an sich bekannter Weise mittels einer Schnecke vom Boden des Extraktionsgefäßes nach oben gehoben, über den Schneckenmantel wieder fallen gelassen und bei diesem Fallen durch Materialschneider zerteilt. Die Extraktionsfl. dagegen wird unter dem Siebboden des Extraktionsgefäßes abgezogen und von oben im Kreislauf wieder zugeführt.

**Kl. 28 a. Nr. 195245** vom 2/9. 1906. [21/2. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 7/9. 1905 gewährt.)

**G. Ferd. Bögel, Altona-Ottensen, Verfahren zur ununterbrochenen Extraktion von Gerbmateriellen.** Diese Extraktion erfolgt nach dem Diffusionsverf. unter Benutzung des Gegenstromprinzips in der Weise, daß man das Extraktionsgut der Auslaugflüssigkeit entgegenführt. Bei seiner Abwärtsbewegung muß es infolge des Auftriebes der aufsteigenden Auslaugflüssigkeit diese freischwebend durchziehen, infolgedessen eine gute Auslaugung stattfindet.

**Kl. 28 a. Nr. 195643** vom 17/8. 1904. [22/2. 1908].

**Wilh. Heinr. Philippi, Bürgel-Offenbach a. M., Verwendung von Sulfitcelluloseablaugung zum Gerben.** Dieses Gerbverfahren beruht auf der Beobachtung, daß die bereits früher zwecks Gewinnung von Klebstoff mit Soda behandelte Sulfitcelluloseablaugung auch ein ausgezeichnetes Gerbmittel ist, daß noch durch Zusatz von Alaun verbessert werden kann.

**Kl. 30 h. Nr. 194940** vom 5/7. 1906. [3/2. 1908].

**Ernst Laves, Hannover, Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.** Ein zur Herst. neutraler, haltbarer Eisenalbuminatlösungen geeignetes, in W. und A. II. Eisenpräparat wird erhalten, wenn man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande neutrale Salze der Pyrophosphorsäure (pyrophosphorsaures Natrium) zusetzt.

**Kl. 30 h. Nr. 195120** vom 5/7. 1906. [7/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173013 vom 4/11. 1904; vgl. C. 1906. II. 735.)

**Ernst Laves, Hannover, Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparates.** Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande neben Eisenoxydsaccharat oder Eisenhydroxyd u. Zucker noch Salze (Natriumsalze) der Glycerinphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure zusetzt. Hierdurch wird das Präparat bei geringerem Bedarf an Natronlauge haltbarer und wasserlöslich.

**Kl. 30 h. Nr. 196060** vom 28/8. 1907. [4/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187697 vom 27/11. 1906; vgl. C. 1907. II. 1817.)

**Albert Busch, Braunschweig, Verfahren zur Herstellung von haltbaren, wässrigen Quecksilbereiweißlösungen.** Zur Herst. dieser Quecksilbereiweißlgg., die das



Quecksilber in einer durch die üblichen Reagenzien, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium od. dgl. nicht fällbaren Form enthalten, vereinigt man nun die nach dem Hauptpat. erhältlichen komplexen Quecksilberdoppelsalzlsgg. mit Lsgg. von wasserlöslichen Eiweißstoffen, wie *Albumosen*, *Caseinnatrium* oder *Alkalialbuminat* in solchen Mengen, daß auf Zusatz der genannten Reagenzien unl. Quecksilberverb. nicht mehr gefällt werden.

Kl. 39 b. Nr. 195230 vom 2/2. 1906. [8/2. 1908].

Bernhard Grätz, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha und dergleichen aus roher Handelsware*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die Ware, besonders auch solche, die wegen starken Harzgehaltes oder aus anderen Gründen bisher nicht durch Waschen gereinigt werden konnte, entweder direkt oder nach der üblichen Vorreinigung, im Bedarfsfalle auch nach gehöriger Zerkleinerung, mit *Anilin* (einem nicht feuergefährlichen Mittel) oder seinen durch den *Alkylrest substituierten Derivaten* in der Wärme bei einer Temperatur unterhalb des F. des Gummis behandelt und der lösliche Teil mit dem Lösemittel von dem unl. Teile getrennt wird. Der letztere besteht aus reinem Kautschuk, während in der Lsg. die harzigen, öligen und wachsartigen Bestandteile der Rohware sich finden und — enthielt letztere Gutta — auch diese darin enthalten ist. Die Gutta scheidet man aus der Lsg. durch Abkühlen oder durch ein Fällmittel (W., Alkohole, Aceton) ab und die Harze trennt man vom Anilin durch Dest. mittels Wasserdampf oder dergleichen. Zum Zwecke der Tiefhaltung der Temperatur können dem Anilin niedrig sd., Gummi nicht lösende Mittel (W., Aceton, Alkohole), die fällend auf *Gummi*, bzw. *Gutta* oder *Balata* einwirken, zugesetzt werden.

Kl. 39 b. Nr. 195417 vom 2/12. 1906. [14/2. 1908].

Georg Wunderlich, Leipzig-Reudnitz, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen*. Ein dem Rohgummi fast gleichwertiges Prod. wird aus Kautschukabfall dadurch erhalten, daß man letzteren mit durch Einkochen *verdickten, trocknenden Ölen*, wie *Leinöl*, *Ricinusöl* oder dergleichen (*Firnissen*) im Dampf- oder Wasserbade im geschlossenen Behälter unter einem Druck von etwa 4 Atm. erhitzt, wobei dem Altgummi der freie Schwefel entzogen wird; der mit diesem angereicherte Firnis wird vom Kautschuk durch Waschen oder auf andere Weise getrennt.

Kl. 40 a. Nr. 194964 vom 15/11. 1906. [3/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193456 vom 15/5. 1906; vgl. S. 1121.)

Harcourt Tasker Simpson, Bilbao, Spanien, u. Augustin Emilio Bourcoud, Gijon, Spanien, *Verfahren und Einrichtung zur Erschmelzung von Metallen durch Reduktion von Erzen mittels erhitzter reduzierender Gase im ständigen Kreislauf*. Das Verf. des Hauptpatentes wird nun dahin abgeändert, daß durch Einschaltung einer Verb. mit Regelungsvorrichtung an einer passierenden Stelle der Gasleitung der metallurgische Vorgang im Reduktionsofen u. der chemische Vorgang im Regenerationsofen entweder wie nach dem Hauptpat. beide zusammen in einem einzigen geschlossenen Kreislauf vor sich gehen können, oder der Regenerationsvorgang für sich allein im geschlossenen getrennten Kreislauf stattfinden kann, oder beide zusammen in der Weise verlaufen, daß nach Erfordernis jedes gewünschte Verhältnis zwischen ihnen obwaltet.

Kl. 40 a. Nr. 195792 vom 24/12. 1905. [22/2. 1908].

W. Richter, Emmerich a. Rh., *Verfahren zum Entkupfern von Kupfer-Zinn-Antimon-Bleilegierungen*. Zwecks Entkupferung solcher Legierungen werden die



selben oxydiert und mit *Essigsäure* behandelt; hierbei geht alles Kupfer u. Blei in *Lsg.*, diese wird unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, wobei die Essigsäuredämpfe durch Verdichtung wieder gewonnen werden. Die erhaltene Kupfersulfatlsg. läßt mau krystallisieren oder fällt das Kupfer durch Eisen aus; das beim Zusatz der Schwefelsäure gefällte Bleisulfat wird im Flammofen auf Metall verarbeitet und ebenso die bei der Essigsäurebehandlung der oxydierten Legierung zurückgebliebenen Oxyde von Antimon und Zinn.

**Kl. 40 a. Nr. 195793 vom 11/5. 1906. [24/2. 1908].**

**Antoine Henri Imbert, Grand-Montrouge (Seine, Frankr.), Verfahren zur Gewinnung von Zink, Blei u. dgl. aus ihren Schwefelerzen durch Füllen mit Eisen, Kupfer u. dgl.** Es ist bekannt, Zink, Blei u. dgl. aus ihren Schwefelerzen durch Erhitzen mit einem sogenannten Niederschlagsmetall, wie Eisen, Kupfer u. dgl., welche den Schwefel aufnehmen, im metallischen Zustande zu gewinnen. Dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß das zu entschwefelnde Zink-, Bleierz u. dgl. in einer Schlacke, welche durch Zusammenschmelzen von alkal. Erden (Kalk, gebranntem Dolomit etc.) und einem oder mehreren Metalloxyden (z. B. Eisen- und Manganoxiden) erhalten wird, gelöst und dann erst das Fällungsmetall im geschmolzenen Zustand zugegeben wird. Hierdurch wird eine bessere Berührung des Schwefelmetalls mit dem Fällmetall und damit eine bessere Ausbeute erzielt. Zinn destilliert ab, Blei bleibt auf dem Boden der Schmelzretorte zurück u. legiert sich mit dem etwa vorhandenen Gold u. Silber. *Kupferhaltige Blenden* werden zweckmäßig mit Kupfer als Niederschlagsmetall verhüttet. In diesem Falle vermischt sich das als Rückstand verbleibende Schwefelkupfer mit dem natürlichen Kupfererz, und beide zusammen werden hernach durch Bessemern auf reines Kupfer verarbeitet.

**Kl. 40 a. Nr. 196065 vom 4/1. 1906. [3/3. 1908].**

**Benno Oettinger, Berlin, Verfahren zur Ausscheidung von zur Wiederoxydation bestimmten Metaldämpfen aus Erzen oder Hüttenerzeugnissen.** Die möglichst weit zerkleinerten Erze werden mit Kohle innig vermischt und unter Zugabe geeigneter Bindemittel, wie Kalk, Zement, zerkleinertes Steinkohlenpech, u. schlackebildender Zuschläge, wie Kalk, Sand o. dgl. brikettiert, worauf das brikettierte Gemenge stetig in einen Ofen eingespeist wird, in welchem durch einen kräftigen Luftstrom der im Gemenge enthaltende Kohlenstoff zum Verbrennen gelangt, infolgedessen die flüchtigen Metalle erst reduziert und dann als Metaldampf in dem überschüssigen Sauerstoff des Luftstromes in den oberen Partien des Ofens zu Oxyden verbrannt werden, welche mit den Ofengasen stetig aus dem Ofen herausziehen. Die nicht flüchtigen Reste der Beschickung schmelzen zusammen und können in fl. Zustand aus dem unteren Teil des Ofens gleichfalls stetig entfernt werden; auch Metalle, welche durch Kohle reduziert werden, aber sich bei Überschuß von Sauerstoff nicht verflüchtigen, gehen mit in diese Schlacke und können aus dieser durch Absetzen in einer Vorlage in metallischem Zustande oder in Form von Stein ausgeschieden werden. In der Beschickung muß die Menge der zugesetzten Kohle so groß sein, daß die bei ihrer Verbrennung entstehende Wärme nicht nur für die Reduktion u. Verdampfung des Metalls, sondern auch zum Schmelzen der Schlacke ausreicht.

**Kl. 40 a. Nr. 196215 vom 7/2. 1906. [7/3. 1908].**

**Adolphe Seigle, Lyon, Verfahren zum Auslaugen von Kupfer, Nickel, Silber, Gold oder Platin aus deren Erzen durch Bildung des Lösemittels (Salzsäure, Chlor, Cyankalium) während der Behandlung des Erzes.** Man hat schon vorgeschlagen, das Lösungsmittel für die genannten Metalle, die dann in Form von wasserlöslichen



Chloriden, bezw. Cyaniden erhalten werden, erst während der Behandlung des Erzes durch chemische Umsetzung entstehen zu lassen; bei dem neuen Verf., bei welchem das Chlor oder das zur Lsg. zu verwendende Cyan ebenfalls erst während der Auslaugung entstehen, findet diese Umsetzung einerseits zwischen *Kiesel-* oder *Borsäure*, bezw. zwischen Silicaten oder Boraten, u. andererseits zwischen solchen, Chlor oder Cyan enthaltenden Stoffen statt, welche, wie die *Chloride* und die *Cyanide*, mit der *Kiesel-* oder *Borsäure* Verbb. eingehen und das Chlor oder das Cyan freigeben. Enthalten die zu behandelnden Erze genügende Mengen *Kiesel-* oder *Borsäure*, dann ist ein besonderer Zusatz dieser Stoffe nicht erforderlich, sonst wird es, bevor es der die Zers. fördernden Behandlung mit Dampf u. Druck (z. B. in einem Autoklaven) unterworfen wird, damit, z. B. mit Quarzsand versetzt. Enthält das Erz außer *Kupfer* u. *Nickel* — *Eisen* geht in unl. Silicat über — noch *Silber* u. *Gold* und, bezw. oder *Platin*, so laugt man nach dem beschriebenen Verf. erst *Kupfer* und *Nickel* und dann mittels einer Kochsalzlg. auch das gebildete Chlorsilber aus der Reaktionsmasse aus, worauf man den Rückstand nochmals unter Verwendung der *Chloride*, denen man nun aber *Nitrate*, z. B. *Natriumnitrat* zusetzt, der beschriebenen Auslaugung unterwirft. Die nunmehr neben *Salzsäure* entstehende *Salpetersäure* löst im Verein mit dieser nun auch *Gold* und *Platin*.

**Kl. 40 c. Nr. 195033** vom 30/8. 1906. [6/2. 1908].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Zink in kompakter Form durch Elektrolyse von Zinksulfatlösungen ohne Anwendung eines Diaphragmas.** Die Zinkelektrolyse ohne Diaphragma wird nunmehr unter Benutzung von *Anoden aus dichtem, massivem Bleisuperoxyd* entweder in Form kompakter Stücke ohne Metallunterlage oder mit einer Unterlage aus einem unangreifbaren Nichtleiter zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Superoxyds unter Gewinnung absolut bleifreien Zinks ausgeführt.

**Kl. 45 e. Nr. 192765** vom 11/1. 1906. [15/2. 1908].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Aufhebung der Keimfähigkeit von Getreide- oder anderen Samenkörnern.** Um bei der bekannten *Keimabtötung* durch Einwirkung von Hitze diese nur möglichst kurze Zeit, während welcher Eiweiß u. Stärke noch nicht in unerwünschter Weise verändert werden, wahren lassen zu können und dennoch eine sichere Keimabtötung zu bewirken, werden nunmehr die Getreide- oder anderen Samenkörner, um ihre Verwendung als *Saatgut (Saatgerste)* auszuschließen, vor oder während der Einw. von Wärme mit *Ozon* behandelt, wodurch es noch ferner möglich wird, auch den Wärmegrad noch bedeutend herabzusetzen. Eine Behandlung der Körner mit *k. oder w. Ozonwasser* kommt dieser Behandlung mit *Luft-* oder *Sauerstoffozon* nicht gleich, da jene die Beschaffenheit der Körner ändert u. außerdem einen Trockenprozeß erfordert.

**Kl. 47 f. Nr. 195860** vom 22/2. 1907. [29/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194642 vom 7/2. 1907; vgl. S. 1123.)

**A. Loibel, Dodendorf b. Magdeburg, Hahn aus Glas, Ton o. dgl.** Für große Ausführungsformen kann nun der *Hahn mit Kükendichtung* gem. dem Hauptpat. derart abgeändert werden, daß man zwischen dem das Küken in seinem Sitz ziehenden Ring und dem Ansatz am Küken eine zwei- oder mehrteilige Muffe anordnet, deren die Unterlagsscheibe berührende Fläche kegelförmig ausgebildet ist, und deren Teile durch den Ring zusammengepreßt werden. Die erforderliche Spannung kann man dabei entweder in der schon im Hauptpat. beschriebenen Weise hervorbringen, indem man einen Ring eines elastischen Materials verwendet; wo dies nicht angängig ist, kann man auch einen einfachen Metallring oder dgl. ver-



wenden, welcher durch seine Lagenänderung, beispielsweise Verschiebung auf einem kegelförmigen Gewinde, die Spannung in der M. hervorruft.

Kl. 48 a. Nr. 195255 vom 28/11. 1906. [11/2. 1908].

Harry Schmidt, Köln, *Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallniederschläge unter zeitweisen Änderungen der Stromdichte*. Zur elektrolytischen Herst. leicht zerreiblicher, dichter *Metallsitterchen* (galvanischer Metallniederschläge) mittels zeitweiser Änderung der Stromdichten wird nun in der Weise verfahren, daß diese Änderungen in derart relativ abgegrenzten Zeiträumen erfolgen, daß eine Aufeinanderlagerung von kompakten Metallniederschlägen entsteht, die durch möglichst dünne Trennschichten aus amorphem, lockerem oder sprödem oder einem anderen bei höheren Spannungen abgeschiedenen Metall oder aus Metallverbindungen getrennt und so am festen Verwachsen miteinander verhindert sind.

Kl. 53 i. Nr. 195646 vom 7/11. 1905. [20/2. 1908].

Karl Schwickerath, Bonn, *Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung*. Man hat bereits *Fischextrakte* zur Beseitigung der in ihnen enthaltenen überriechenden und unangenehm schmeckenden Verunreinigungen mit Permanganat behandelt. Um eine Abscheidung des gesamten Mangans aus der Proteosenlg. zu sichern, muß letztere entweder neutral oder höchstens schwach alkalisch sein, da sich bei zu großer Alkalinität i. Manganverbb. bilden, die sich nicht abscheiden lassen, sondern im Endprodukt verbleiben. Zur Abscheidung des Mangans muß sodann eine solche mit Permanganat behandelte Proteosenlg. auf etwa 70—80° so lange erhitzt werden, bis eine vollständige Abscheidung der Manganverbb. in Form eines kompakten Nd. erfolgt ist.

Kl. 78 c. Nr. 195231 vom 13/2. 1904. [12/2. 1908].

Dynamit Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren zur Nitrierung von Glycerin*. Das neue *Glycerinnitrierverfahren* besteht darin, daß man an Stelle frischer Nitriersäure, die bei einer früheren Nitrierung von Glycerin erhaltene Abfallsäure, nachdem diese auf die ursprüngliche Zus. der Nitriersäure aufgefrischt ist, verwendet. Überraschend ist dabei nicht nur, daß man mit einer solchen *aufgefrischten Nitriersäure* höhere Ausbeuten erhält, sondern, daß man bei Erzielung einer solchen Ausbeute auch noch viel geringere Konzentrationsgrade der Nitriersäure anwenden kann, d. h. daß diese beträchtliche Erhöhung der Ausbeute an Nitroglycerin in umso stärkerer Masse hervortritt, je verdünnter die Nitriersäure zur Anwendung kommt, und daß außerdem ein ruhigerer und gefahrloserer Verlauf der Nitrierung erzielt wird.

Kl. 78 c. Nr. 195486 vom 4/1. 1907. [17/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175399 vom 12/12. 1903; vgl. C. 1906. II. 1702.)

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Gewehr- u. Geschützpulver aus Nitrocellulose und Nitroglycerin*. Das Verf. des Hauptpatentes, wonach das Mündungsfeuer dieser Pulverarten durch einen Zusatz von indifferenten Stoffen (Vaselin) u. Alkalicarbonat vermieden wird, wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle der genannten Stoffe geringe Mengen *Seifen* (Fett- oder Harzseifen) zugesetzt werden. Außer dem genannten Zweck wird noch eine größere *Lagerbeständigkeit* und *Leistungsfähigkeit* erreicht, und die gefährlichen *Nachflammer* (meist unmittelbar nach dem Öffnen des Verschlusses stichflammenartig aus dem Ladeloch tretende brennende Gase) namentlich bei Steilfeuergeschützen werden vermieden.

Schluß der Redaktion: den 9. März 1908.

